

О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, С.А. Сырбу

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

полифункциональные
производные углеводов

Учебное пособие



Иваново 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, С.А. Сырбу

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

2016

УДК 547.4 + 547.5

Хелевина, О.Г. Органическая химия. Полифункциональные производные углеводов: учеб. пособие / О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, С.А. Сырбу; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 97 с.

В учебном пособии изложен методический подход, предоставляющий студенту возможность изучения основ органической химии и реакционной способности органических соединений, содержащих ди- и поли- галоген-, amino-, гидроксид- и оксо-группы, а также позволяющий выполнить контрольные задания, не прибегая к иным литературным источникам. Приведены качественные реакции на функциональные группы отдельных представителей полифункциональных производных.

Предназначено для студентов 2-го курса химико-технологических университетов, обучающихся по направлению органического профиля.

Библиогр.: 10 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

кафедра органической и аналитической химии Ярославского государственного технического университета;

доктор химических наук, профессор М.Е. Ключева (Ивановская государственная медицинская академия).

© Хелевина О.Г., Малясова А.С., Сырбу С.А.

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016

Введение

Функциональная группа — это атом или группа атомов, определяющие химические свойства соединения и принадлежность его к определенному классу. Соединения с одной функциональной группой называют *монофункциональными*, а с несколькими одинаковыми или разными группами — *полифункциональными*.

Химические свойства полифункциональных соединений определяются свойствами соответствующих монофункциональных производных. Однако одновременное наличие нескольких функциональных групп в молекуле ведет к появлению у соединений специфических химических свойств. В этих соединениях функциональные группы влияют друг на друга так, что возникают свойства, характерные только для данной комбинации этих групп.

Основная задача изучающих органическую химию состоит в том, чтобы иметь представление о специфических свойствах полифункциональных соединений, о взаимном влиянии функциональных групп друг на друга и, соответственно, на химические свойства соединений, о генетической связи между моно- и полифункциональными соединениями.

Представленное учебно-методическое пособие предназначено для студентов 2-го курса химико-технологических университетов, обучающихся по специальности органического профиля.

В результате освоения дисциплины студент должен

знать:

- ✓ основы строения и реакционной способности полифункциональных органических соединений и механизмы важнейших химических реакций;
- ✓ важнейшие классы полифункциональных органических соединений: строение, правила номенклатуры, физические свойства, способы получения, типичные и специфические химические свойства;

уметь:

- ✓ определять принадлежность органических соединений к определенным классам и группам на основе классификационных признаков; составлять формулы и давать названия по структурной формуле в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК;
- ✓ составлять уравнения реакций получения полифункциональных органических соединений и реакций, характеризующих их химические свойства;
- ✓ работать с учебной и справочной литературой по химии полифункциональных органических соединений;

владеть:

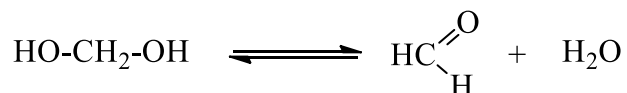
- ✓ навыками безопасной работы с органическими веществами и химической аппаратурой;
- ✓ использованием справочной химической литературы;
- ✓ методами проведения химических реакций и процессов.

Многоатомные спирты

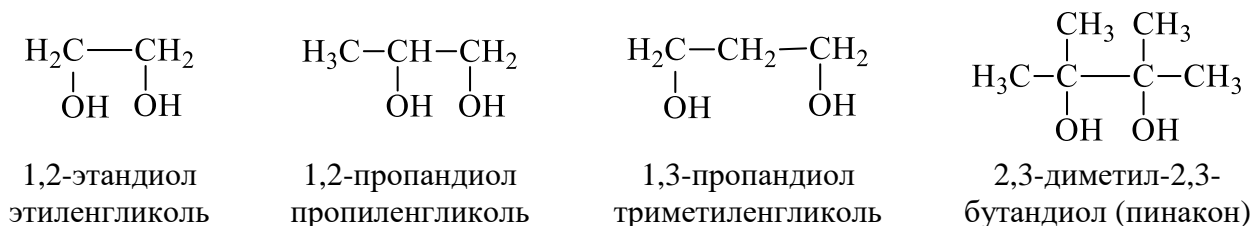
I. Двухатомные спирты – диолы

Диолы – производные углеводородов, содержащие две гидроксильные группы.

Простейшим представителем двухатомных спиртов является метандиол: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$. Он сравнительно устойчив в водных растворах, однако процесс его выделения приводит к продукту дегидратации – формальдегиду:



Названия диолов по номенклатуре ИЮПАК образуют по известным правилам. Диолы часто называют гликолями. Слово «гликоль» прибавляют к названию алкена, из которого он получен. Применяют также и тривиальные названия.



Физические свойства

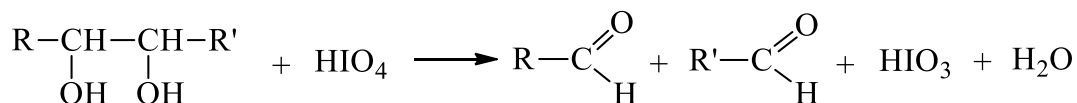
Гликоли – жидкости или низкоплавкие твердые вещества. Они обладают повышенной растворимостью в воде вследствие наличия двух гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей с молекулами воды. Низшие гликоли смешиваются с водой во всех отношениях. Для них характерны также высокие температуры кипения. Например, этиленгликоль имеет $T_{\text{кип.}} = 197^\circ\text{C}$. Это обусловлено способностью диолов к ассоциации в значительно большей степени по сравнению с одноатомными спиртами.

Химические свойства

Большая часть химических свойств гликолей является химическими свойствами одноатомных спиртов. Поскольку в молекуле гликоля имеются две гидроксильные группы, химические превращения могут осуществляться в одной или обеих группах. Кроме того, гликоли вступают в некоторые реакции, которые характерны лишь для соединений, содержащих две или большее число OH-групп.

Примеры реакций:

1. Окисление гликолей иодной кислотой.

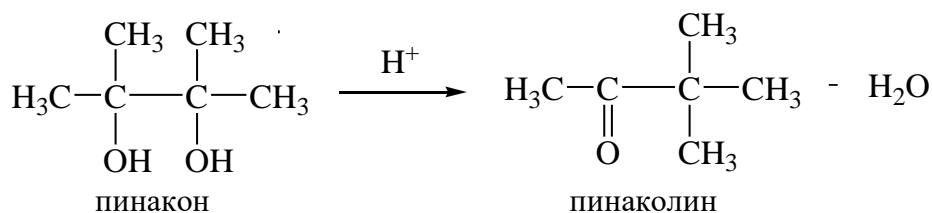


По этой схеме происходит окисление гликолей, содержащих OH-группы у соседних атомов углерода.

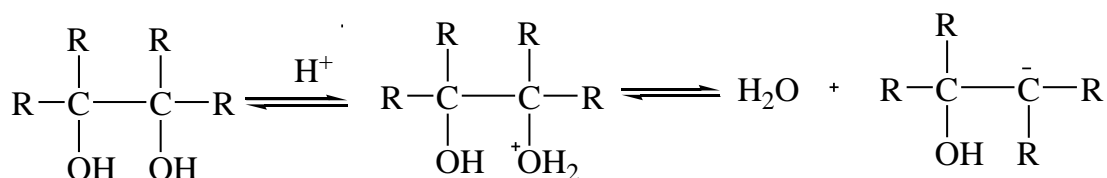
Для соединений типа $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}'$ реакция с HIO_4 не происходит.

2. Пинаколиновая перегруппировка.

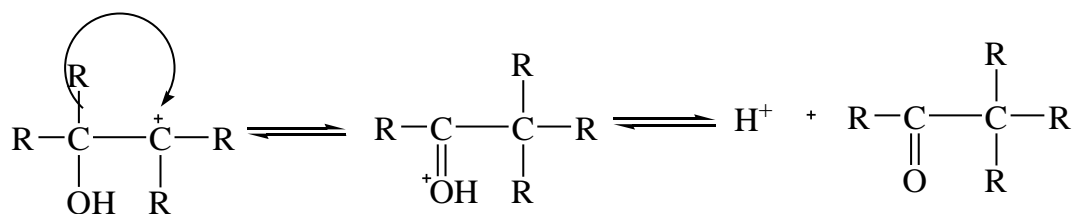
Перегруппировка характерна для гликолей, содержащих OH-группы у соседних третичных атомов углерода. Она осуществляется при действии минеральных кислот.



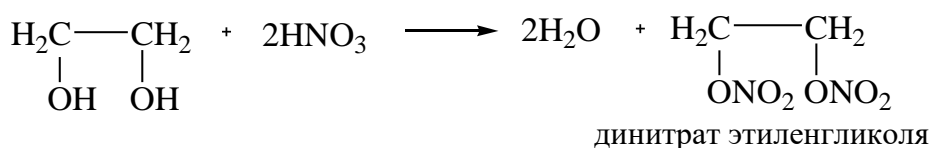
Механизм реакции:



Перегруппировка катионов.

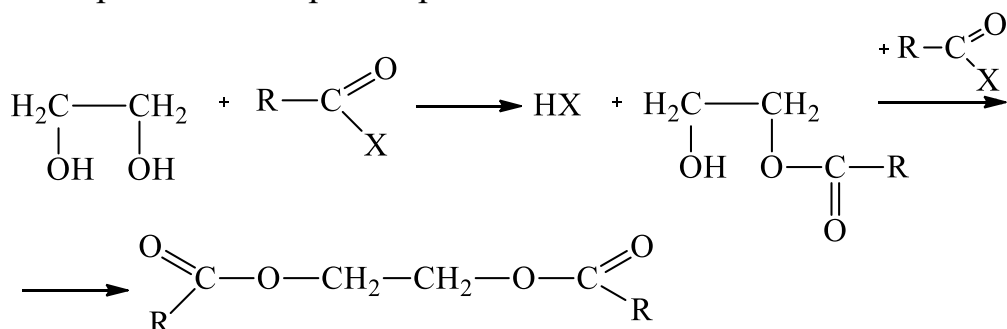


3. Образование сложных эфиров неорганических кислот.

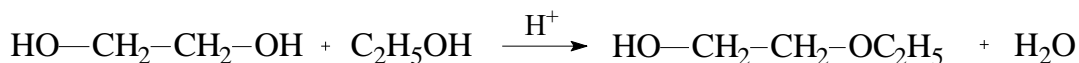


4. Образование сложных эфиров органических кислот.

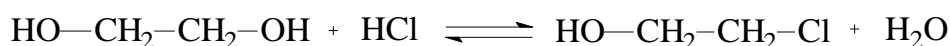
Реакция протекает при взаимодействии гликолей с кислотами, их ангидридами и хлорангидридами.



5. Образование целлозольвов в присутствии сильной кислоты.



6. Образование хлоргидринов.

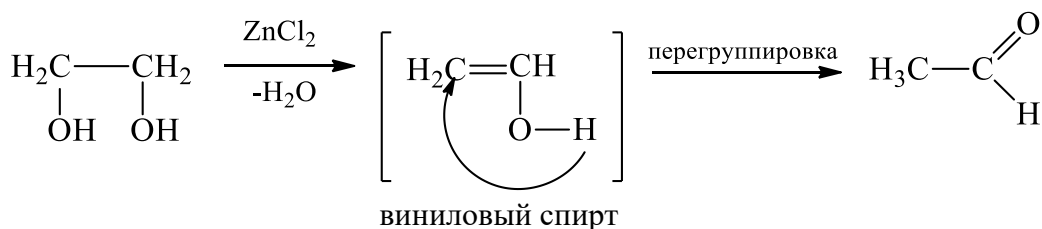


Этиленхлоргидрин – важное исходное вещество для разнообразных синтезов. Он используется для получения индиго, горчичного газа, новокаина.

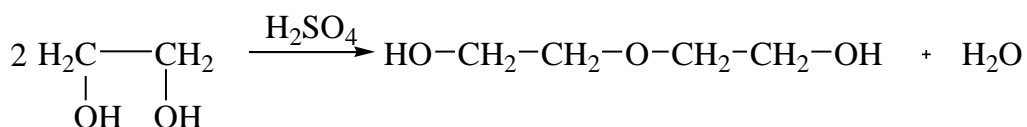
7. Дегидратация гликолей.

Дегидратация гликолей может протекать по-разному в зависимости от условий реакции. В качестве реагентов могут быть использованы H_2SO_4 , ZnCl_2 .

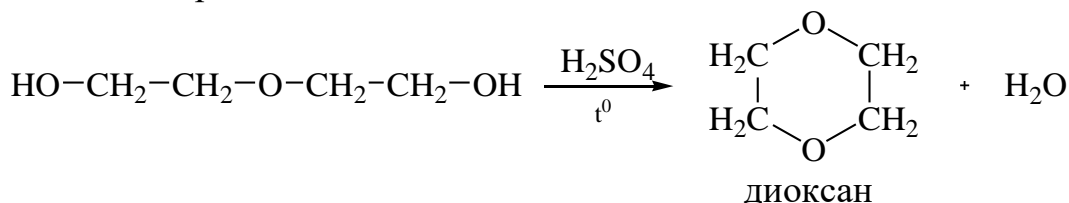
а) внутримолекулярное отщепление воды:



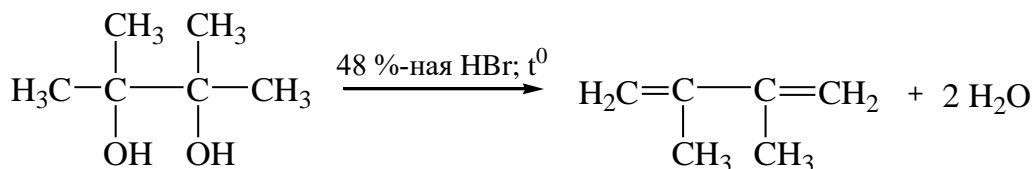
б) межмолекулярное отщепление воды:



Возможная реакция:

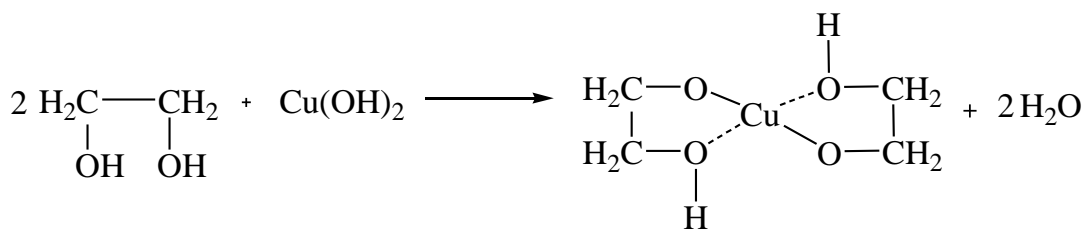


в) дегидратация гликолей, содержащих гидроксильные группы у соседних третичных атомов углерода.



Реакция приводит к образованию 1,3-диенов.

8. Гликоли обладают более сильными кислотными свойствами, чем одноатомные спирты вследствие электроноакцепторного действия ((-J) – эффект) второй гидроксильной группы. Обычно гликоляты получают взаимодействием металла (Na, K, Mg) с безводным гликолем. Гликоли образуют гликоляты и с гидроокисями тяжелых металлов.

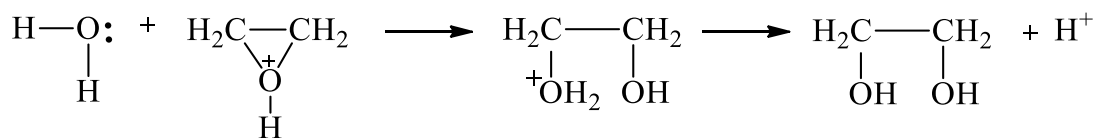
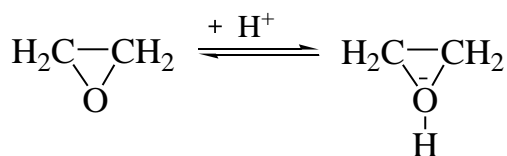


При этом образуется раствор ярко-синего цвета. Реакция является качественной на многоатомные спирты.

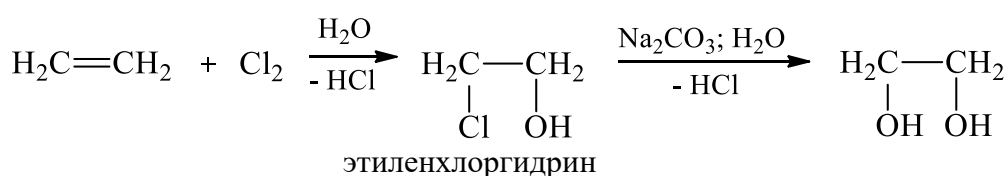
9. Окисление гликолей.

Гликоли легко окисляются неорганическими окислителями ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$, CrO_3 в CH_3COOH , $\text{KMnO}_4 (\text{H}^+)$, конц. HNO_3 .)

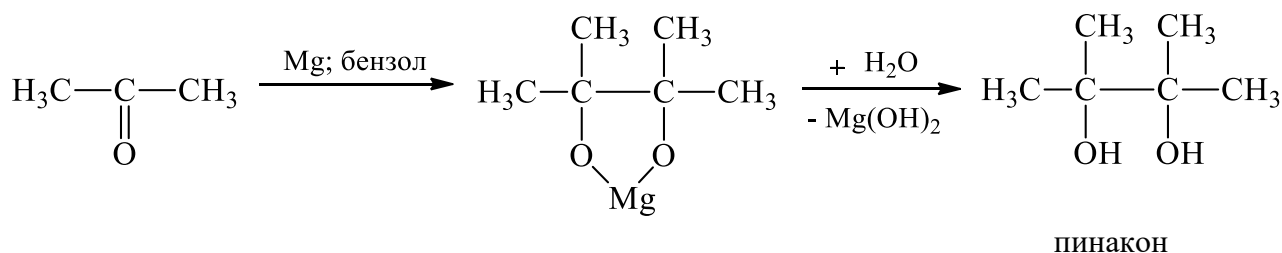
Механизм реакции:



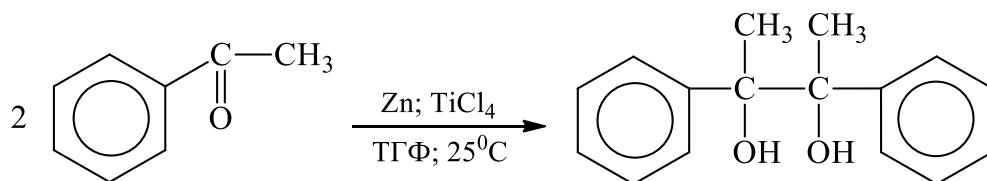
2. Гидролиз галогенопроизводных.



3. Бимолекулярное восстановление карбонильных соединений.



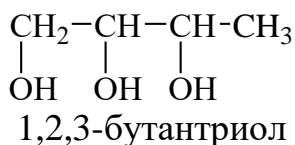
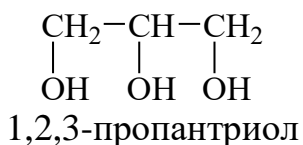
Применение Mg, Zn или Al приводит к получению вицинальных диолов с выходом 40-50 %. Современные модификации пинаконового восстановления позволили резко повысить выход продуктов и расширить область их применения.



Выход 91%

ТГФ – тетрагидрофуран.

II. Трехатомные спирты (глицерины)



Названия трехатомных спиртов по номенклатуре ИЮПАК образуют по известным правилам. Тривиальное название 1,2,3-пропантриола - *глицерин*.

Физические свойства

Глицерин – вязкая жидкость со сладковатым вкусом. $T_{\text{пл.}} = 17,9 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 290 \text{ } ^\circ\text{C}$. При температуре кипения глицерин постепенно разлагается. Глицерин хорошо смешивается с водой, безводный глицерин очень гигроскопичен.

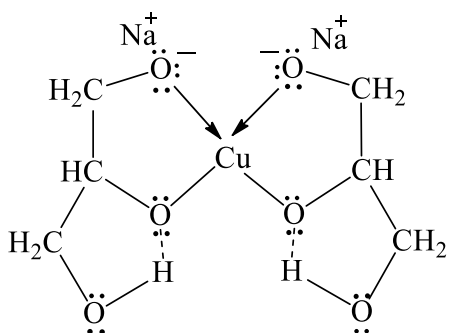
Химические свойства

Глицерину присущи все свойства спиртов. Однако одновременное присутствие в молекуле трех гидроксильных групп влияет на его реакционную способность, а также позволяет получить три ряда производных.

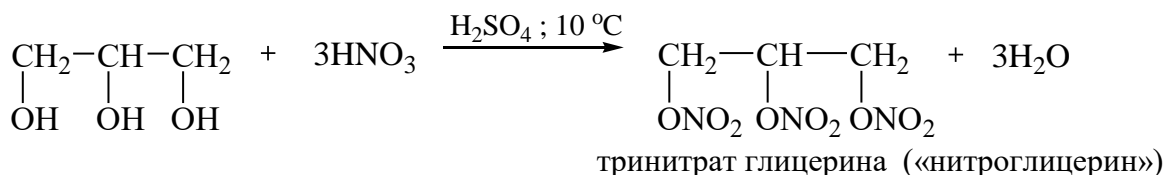
Примеры реакций:

1. Глицерин по кислотности превышает гликоль (влияние соседних атомов кислорода).

Глицерин легко образует глицераты тяжелых металлов, например, глицерат меди (II).



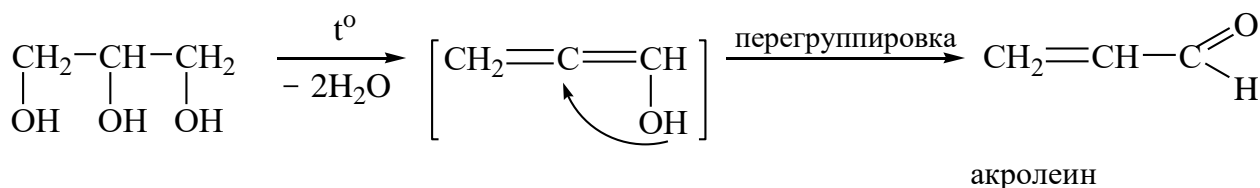
2. Образование сложных эфиров азотной кислоты.



Тринитрат глицерина применяется как лекарственный препарат, а также является взрывчатым веществом.

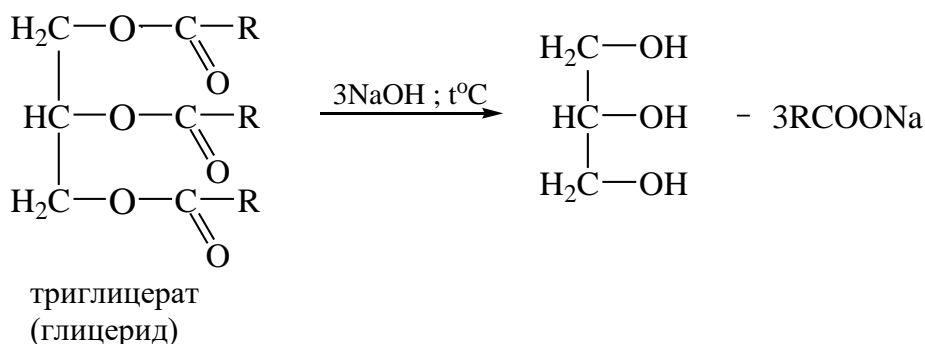
3. Дегидратация.

При нагревании глицерина до высокой температуры в присутствии слабокислых катализаторов происходит своеобразное отщепление двух молекул воды, и образуется ненасыщенный альдегид – акролеин с острым раздражающим запахом.



Получение глицерина (гидролиз глицеридов)

В результате гидролиза глицеридов образуются соли карбоновых кислот и глицерин. Смесь натриевых солей жирных кислот с длинной цепью – мыло.



Глицерин применяется для производства взрывчатых веществ, синтетических высокомолекулярных соединений. Его используют в качестве смягчителя в текстильной и кожевенной промышленности и как составную часть косметических препаратов.

Обнаружение многоатомных спиртов

1. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II).

В пробирку помещают 2 капли 0,2 н. раствора сернокислой меди, 2 капли 0,2 н. раствора NaOH и перемешивают. Образуется голубой студенистый осадок гидроокиси меди (II). В пробирку добавляют 1 каплю глицерина и содержимое взбалтывают. Осадок растворяется и появляется темно-синее окрашивание вследствие образования глицерата меди.

2. Получение акролеина из глицерина.

В пробирку помещают 2-3 кристаллика бисульфата калия и 2 капли глицерина. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают на пламени горелки. Глицерин разлагается, доказательством чего является побурение жидкости и появление тяжелых паров. Не прекращая нагревание пробирки со смесью, опускают конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку с 2 каплями фуксинсернистой кислоты. Появляется фиолетовое окрашивание. Образование акролеина обнаруживается также по появлению резкого запаха.

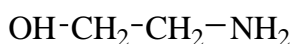
Для доказательства непредельности акролеина, не прекращая нагревания пробирки со смесью, опускают конец газоотводной трубки в пробирку с 1 каплей 0,1 н. раствора KMnO_4 и 4 каплями воды или с 2 каплями бромной воды. Обесцвечивание растворов KMnO_4 и бромной воды указывает на наличие у акролеина свойств непредельных углеводородов.

Аминоспирты

Аминоспирты – соединения, содержащие в молекуле одновременно амино- и гидроксигруппы. Эти две функциональные группы непрочны удерживаются у одного атома углерода, в результате чего происходит отщепление аммиака или воды. Для этих соединений характерны как свойства аминов, так и свойства спиртов.

Пример 1.

Простейшим представителем аминоспиртов является **2-аминоэтанол** – соединение, в котором обе группы расположены у соседних атомов углерода. 2-Аминоэтанол (тривиальное название **коламин**) является структурным компонентом сложных липидов – фосфатидилэтаноламинов.



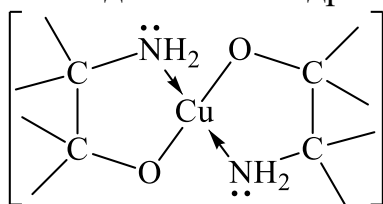
2 - аминоэтанол

β - оксиэтиламин (коламин)

2 – Аминоэтанол — вязкая высококипящая жидкость, смешивается с водой во всех отношениях, $T_{\text{кип.}} 171^\circ\text{C}$.

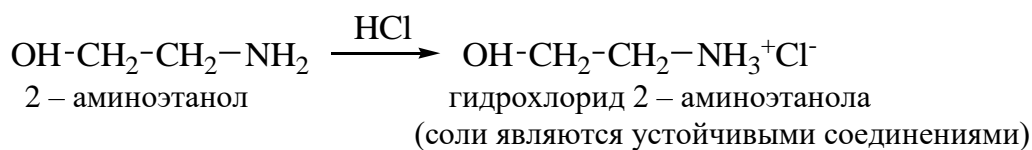
Примеры реакций 2 – аминоэтанола:

1. α -Аминоспирты способны образовывать окрашенные внутрикомплексные соединения с гидроксидом меди:

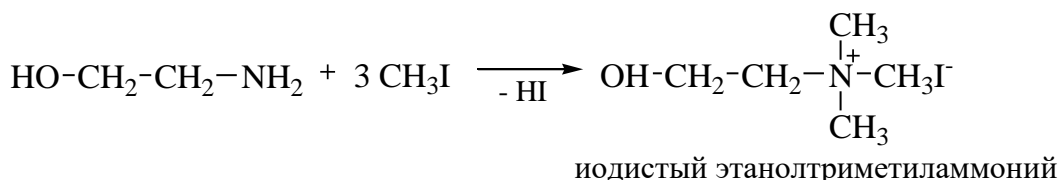


внутрикомплексное соединение меди (II)
с α -аминоспиртом

2. взаимодействие с сильными кислотами:



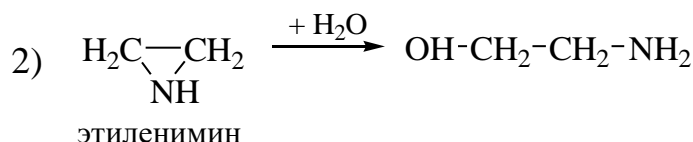
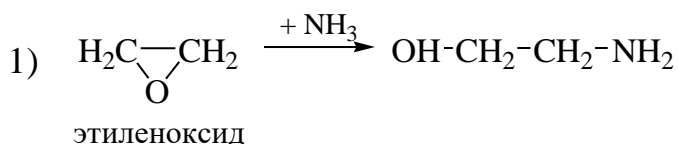
3. метилирование 2 – аминоэтанола:



Действием на эту соль влажной окисью серебра синтезируют *холин*

$$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$$

Методы получения 2 – аминокэтанола



Пример 2.

$(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$ – триэтаноламин.

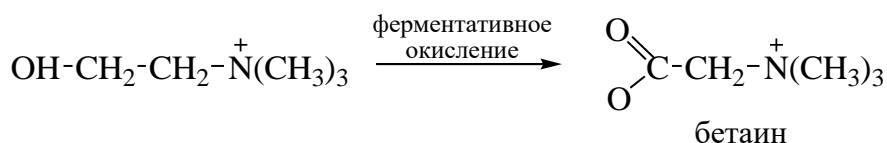
Триэтаноламин – высококипящая жидкость ($T_{\text{кип}}$ 279 °С при 50 мм рт.ст.). Триэтаноламин – поглотитель CO_2 и других кислых газов при газоочистке. Он применяется как безвредный мягчитель в текстильной промышленности, в мыльных пастах и т.д.

Пример 3.

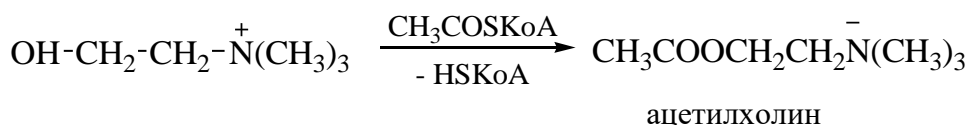


Холин — структурный элемент сложных липидов. Он является витаминоподобным веществом, регулирующим жировой обмен.

В результате окисления свободного холина *in vivo* образуется биполярный ион-бетаин, который служит источником метильных групп в широко распространенных в организме реакциях *транс* – метилирования.



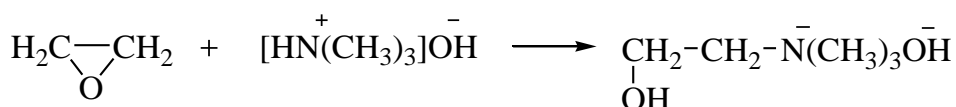
При ацилировании холина в организме при помощи ацетилкофермента А образуется сложный эфир холина и уксусной кислоты.



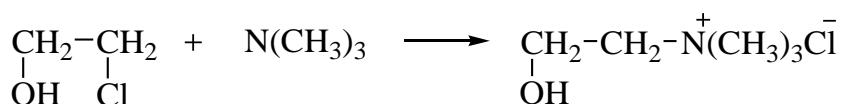
Ацетилхолин в организме – распространенный посредник при передаче нервного возбуждения в нервных тканях.

Методы получения холина

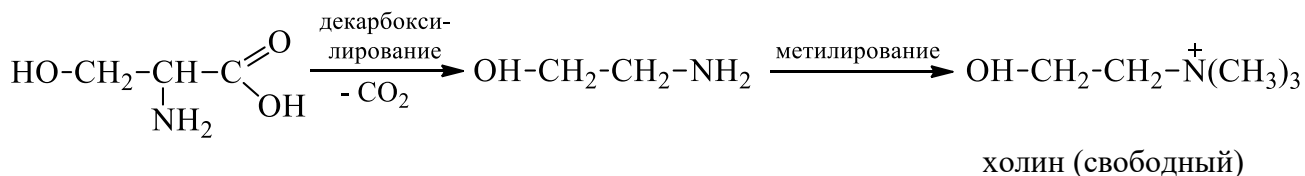
1. Из триметиламина и оксида этилена.



2. Из этиленхлоргидрина и триметиламина.

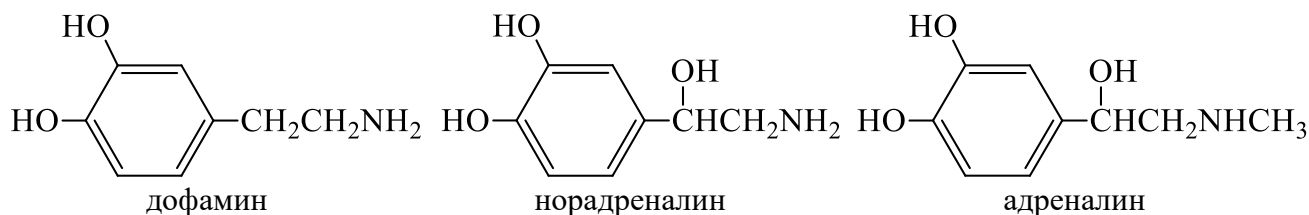


3. В организме человека холин может образовываться из аминокислоты – серина через стадию 2 - аминоэтанола.



Важная роль в организме принадлежит аминоспиртам, содержащим в качестве структурного фрагмента остаток пирокатехина. Они носят общее название *катехоламинов*. К этой группе относятся представители образующихся в организме *биогенных аминов*. К катехоламинам принадлежат **дофамин, норадреналин и адреналин**, выполняющие, как и ацетилхолин, роль

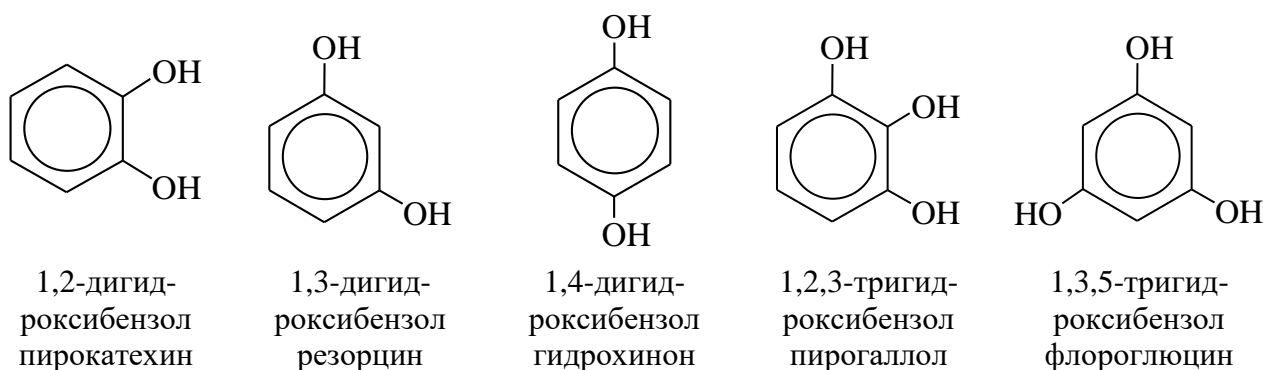
нейромедиаторов. Адреналин участвует в регуляции сердечной деятельности, при физиологических стрессах он выделяется в кровь («гормон страха»).



Обнаружение этаноламина

Для обнаружения этаноламина используют следующий раствор: 0,5 г *n*-хинона (бензохинона) растворяют в смеси 10 мл пиридина и 40 мл бутанола. После опрыскивания исследуемого образца, нанесенного на фильтровальную бумагу, сразу же появляется красное пятно этаноламина.

Многоатомные фенолы



Физические свойства

Многоатомные фенолы — твердые бесцветные вещества, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства

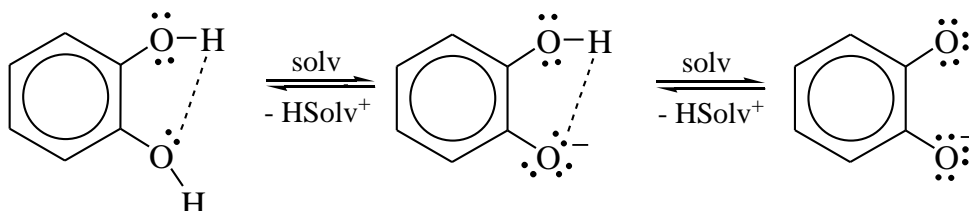
Для многоатомных фенолов характерны реакции одноатомных фенолов. Однако они имеют и некоторые особенности химического поведения.

Важнейшие представители и особенности их химического поведения

Пирокатехин.

Пирокатехин образует бесцветные кристаллы, имеет $T_{пл.}$ 104 °С.

1. Он является слабой О–Н кислотой, но имеет две константы ионизации:

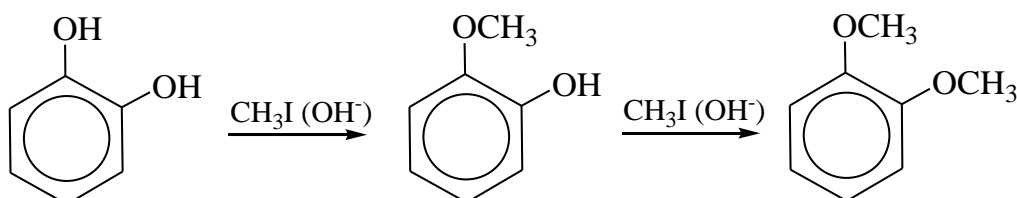


Дианион пирокатехина образуется только в сильнощелочной среде, т.к. ионизации мешает внутримолекулярная водородная связь.

2. Для пирокатехина характерна реакция с $FeCl_3$ – появление зеленой окраски, которая в присутствии ацетата натрия переходит в красную.

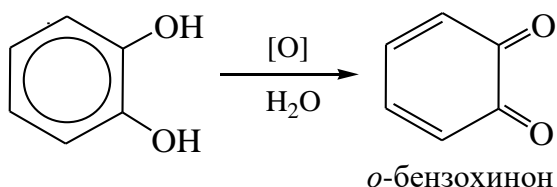
3. Алкилирование пирокатехина.

Пирокатехин легко алкилируется, образуя простые эфиры.



4. Окисление пирокатехина.

Пирокатехин окисляется легче, чем фенол.



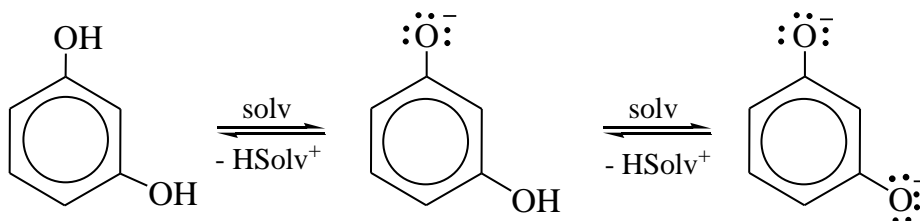
5. Для пирокатехина легко проходят реакции электрофильного замещения (галогенирование, нитрование и др.).

Пирокатехин используется для различных синтезов, применяется в качестве восстановителя в фотографии и как аналитический реагент.

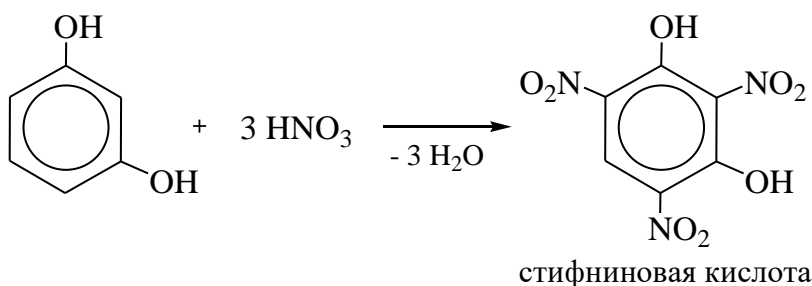
Резорцин.

Резорцин – бесцветное кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 110,8 °С, хорошо растворяется в воде.

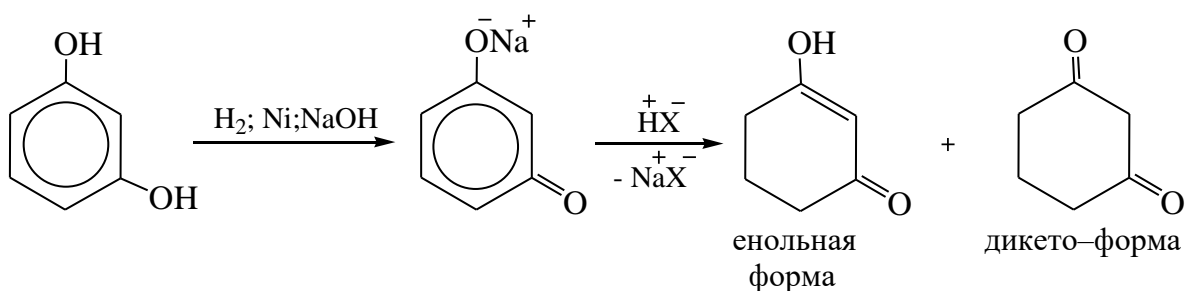
1. Резорцин является слабой двухосновной кислотой:



2. Резорцин очень легко алкилируется, ацилируется, нитруется, сульфруется.



3. Каталитическое гидрирование в щелочной среде.

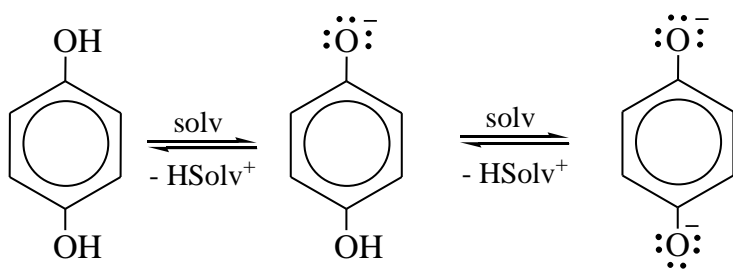


В результате образуется производное циклогексана – циклогександион-1,3 (дигидрорезорцин).

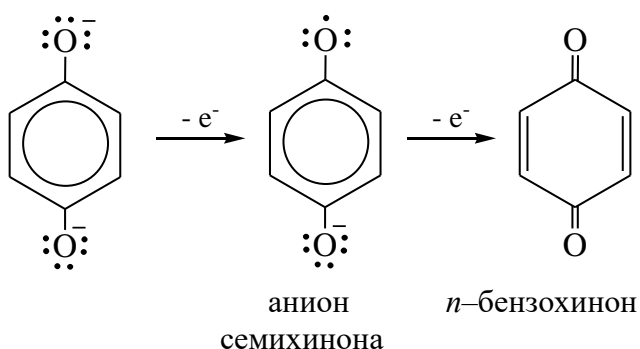
Гидрохинон.

Гидрохинон – бесцветное кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 169-171 °С, возгоняется, хорошо растворяется в воде.

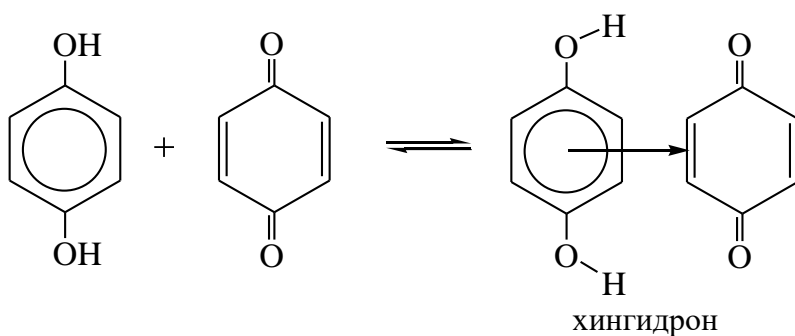
1. Гидрохинон – слабая двухосновная кислота.



2. Моноанион и дианион гидрохинона очень легко окисляются. Промежуточным продуктом окисления является стабильный анион – радикал (анион семихинона), в котором неспаренный электрон значительно делокализован:



Гидрохинон легко окисляется даже раствором FeCl_3 . Из его водных растворов осаждаются черно-фиолетовые кристаллы, которые являются комплексом с переносом заряда между электронодонором–гидрохиноном и электроноакцептором–хиноном:



Гидрохинон широко используется в качестве восстановителя в фотографии, антиоксиданта и ингибитора реакций полимеризации, а также как исходное сырье для синтеза красителей.

Пирогаллол.

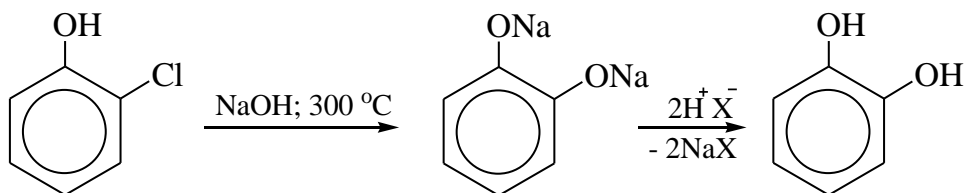
Пирогаллол – бесцветное кристаллическое вещество с $T_{\text{пл.}}$ 133-134 °С. Пирогаллол легко окисляется в щелочной среде, его растворы интенсивно

поглощают кислород из воздуха. Это свойство используют для анализа газовых смесей.

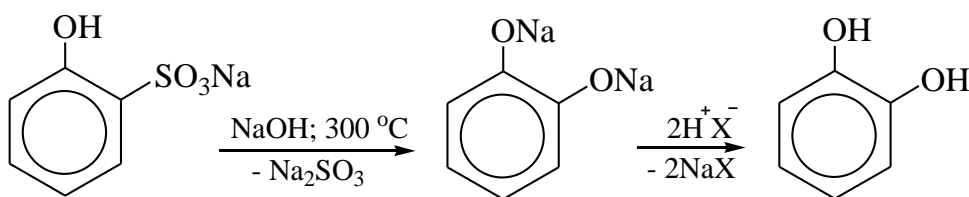
Методы получения многоатомных фенолов

1. Синтез пирокатехина.

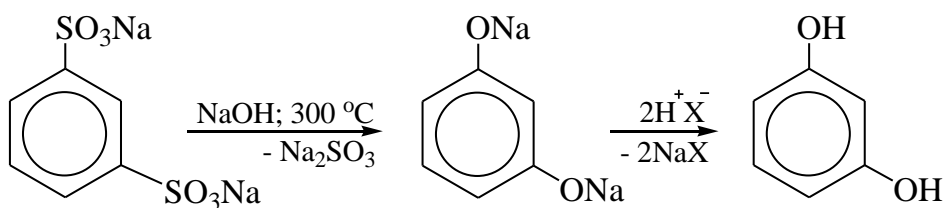
а) Из *орто*-хлорфенола:



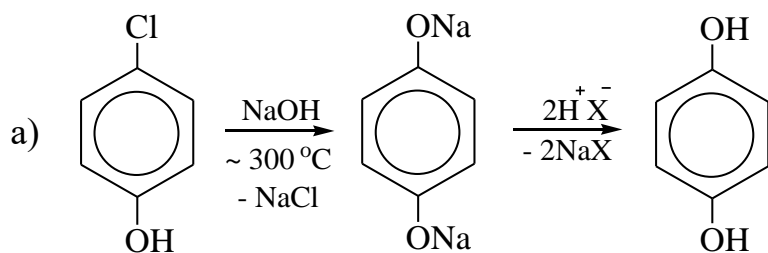
б) Из *орто*-фенолсульфокислоты:



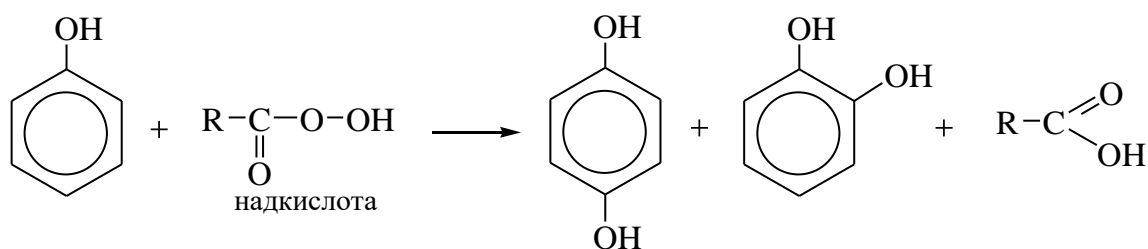
2. Синтез резорцина:



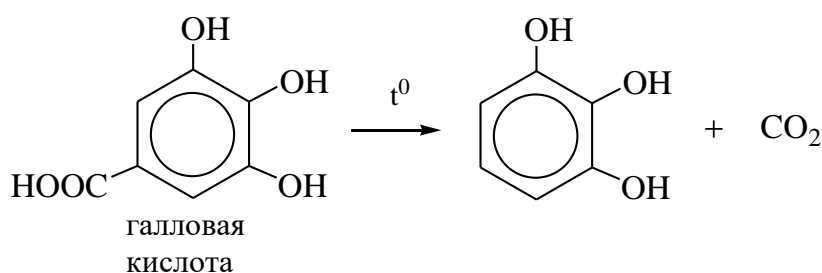
3. Синтез гидрохинона:



б) Гидроксилирование фенола.



4. Синтез пирогаллола.

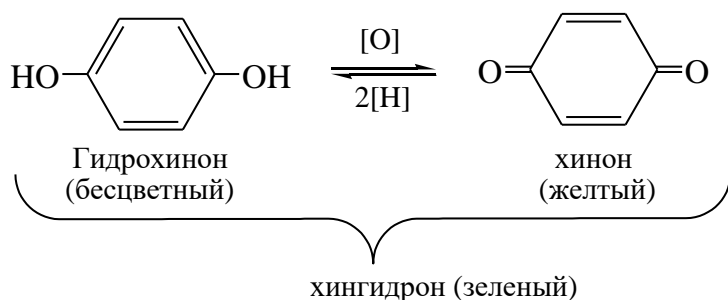


Обнаружение многоатомных фенолов

Цветные реакции многоатомных фенолов с хлорным железом.

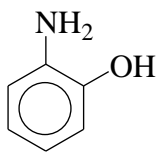
Берут 4 пробирки. В первую пробирку вносят 3 капли 1 %-ного раствора пирокатехина, во вторую – 3 капли 1 %-ного раствора резорцина, в третью – гидрохинона и в четвертую – пирогаллола. В каждую из пробирок добавляют по 1 капле 0,1 н. раствора хлорного железа. В первой появляется зеленое окрашивание, во второй – фиолетовое, в третьей – зеленое, моментально переходящее в желтое, в четвертой – красное.

Хлорное железо действует на фенолы как окислитель. Гидрохинон окисляется им до хинона.

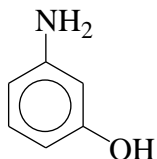


Появление быстро изменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона в хинон образуется промежуточное соединение одной молекулы гидрохинона с одной молекулой хинона – хингидрон.

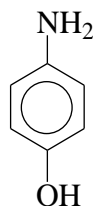
Аминофенолы



орто-аминофенол



мета-аминофенол



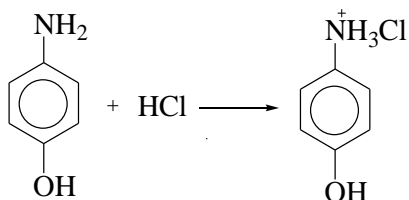
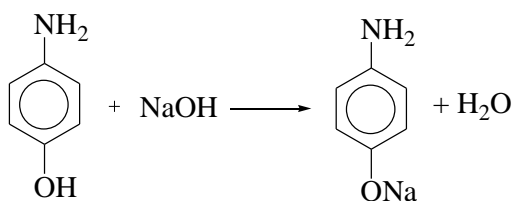
пара-аминофенол

Физические свойства

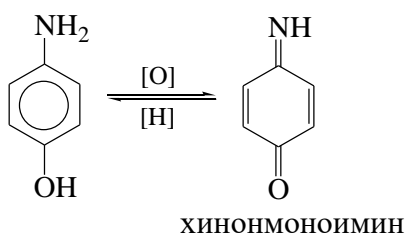
Аминофенолы – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде.

Химические свойства

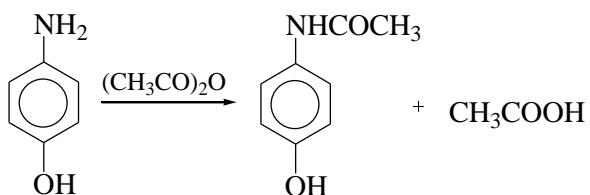
1. Аминофенолы имеют две активные функциональные группы. Они образуют соли с кислотами и феноляты с растворами щелочей.



2. Окисление аминофенолов.

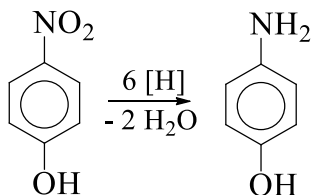


3. Ацилирование. В первую очередь реагирует амино-группа.



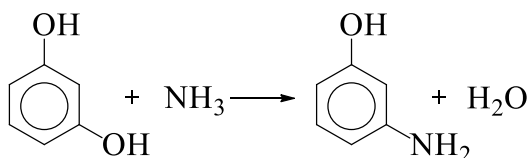
Методы получения

1. Восстановление нитрофенолов.

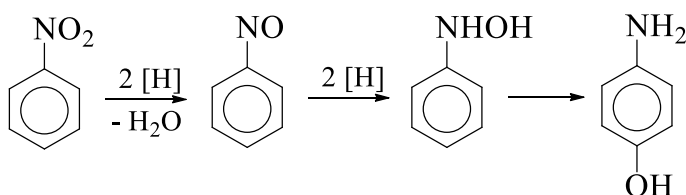


Восстановление проводят цинковой пылью в воде, гидросульфитом натрия в щелочной среде.

2. Нагревание двухатомных фенолов с аммиаком.



3. Электролитическое восстановление нитробензола.

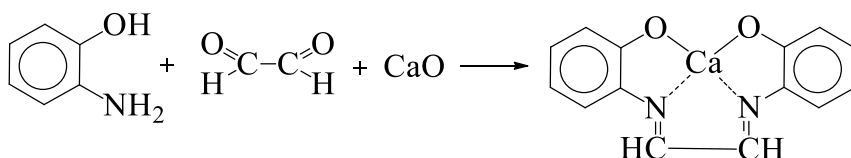


Образующийся первоначально фенилгидроксиламин претерпевает перегруппировку с образованием *para*-аминофенола.

Обнаружение аминофенолов

Обнаружение *o*-аминофенола.

К капле эфирного или спиртового раствора вещества в микропробирке прибавляют 1 каплю 0,02 %-ного водного раствора глиоксаля. Пробирку выдерживают в кипящей воде ~ 2 мин и затем охлаждают. Далее прибавляют 0,05 г свежееобожженной извести. Появляется красное или розовое окрашивание.

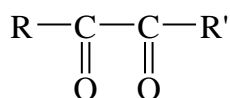


Дикарбонильные соединения

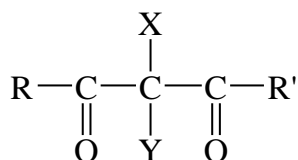
I. Дикарбонильные соединения алифатического ряда

Классификация дикарбонильных соединений основана на положении карбонильных групп:

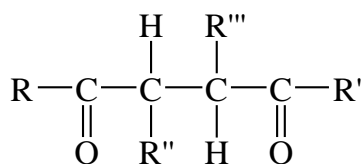
1) 1,2- или α -дикарбонильные соединения



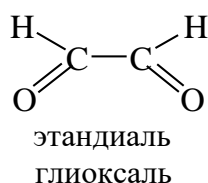
2) 1,3- или β - дикарбонильные соединения



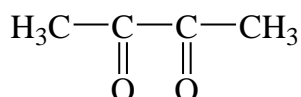
3) 1,4- или γ - дикарбонильные соединения



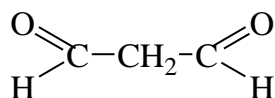
4) 1,5-, 1,6- и другие дикарбонильные соединения.



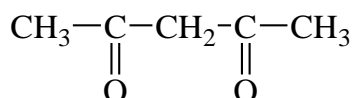
В основе номенклатуры дикарбонильных соединений лежат общие правила номенклатуры карбонильных соединений. Для названий диальдегидов используется суффикс «диаль», diketонов – «дион». Для некоторых соединений используются тривиальные и рациональные названия.



2,3-бутандион; диацетил

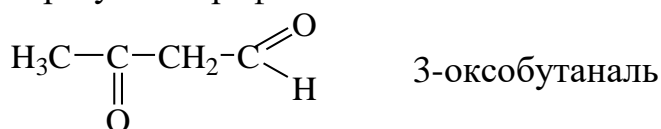


пропандиаль; малоновый
альдегид



2,4-пентандион; ацетилацетон

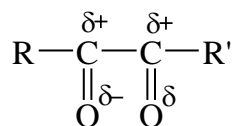
Если одновременно имеются альдегидная и кетонная группы, названия образуют с префиксом «оксо»:



1,2-Дикарбонильные соединения

Строение

В их молекуле рядом находятся две электроноакцепторные группы, которые влияют друг на друга, в результате чего эффективные заряды на атомах углерода больше, чем в монокарбонильных соединениях:



Между карбонильными группами происходит π - электронное взаимодействие (π -сопряжение).

Физические свойства

1,2-Дикарбонильные соединения — жидкости или кристаллические вещества, желтого цвета, летучие соединения.

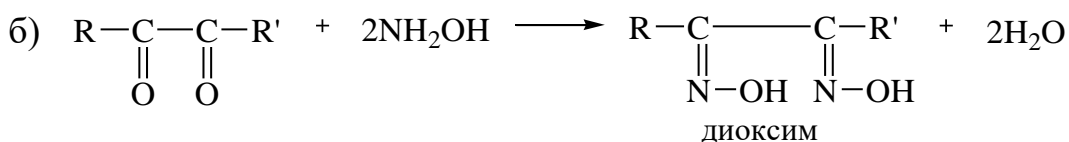
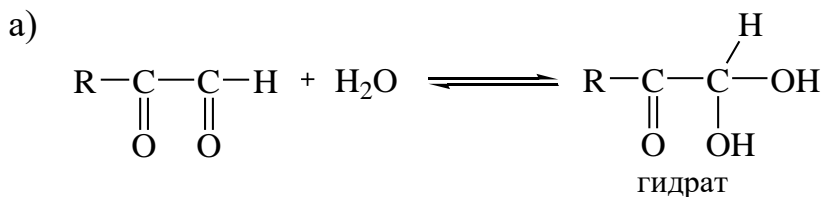
Химические свойства

Для этих соединений характерны все реакции монокарбонильных соединений, только реакции протекают энергичнее и ступенчато.

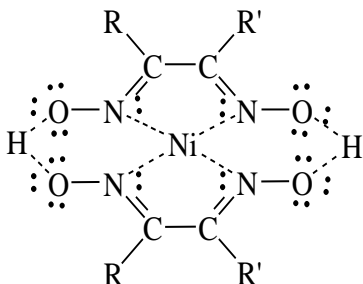
1. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами:

H_2O , NH_3 , R-NH_2 , NH_2OH , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$.

Примеры реакций:

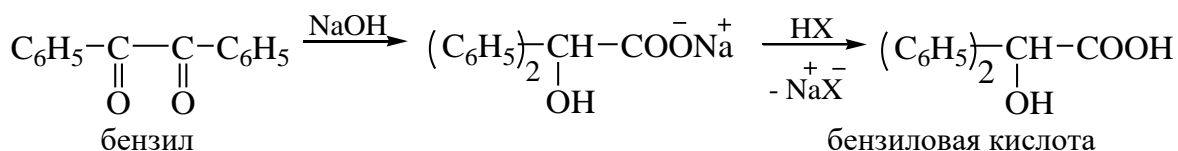


Диоксими образуют стабильные внутренние комплексы (хелаты) с ионами тяжелых металлов. Наиболее характерными являются комплексы никеля — малорастворимые соединения красного цвета. Реакция используется в аналитической химии (реакция Чугаева).



Атом никеля находится в поле четырех атомов азота. Длины всех четырех связей Ni-N одинаковы. Одинаковы длины связей N-O. Атомы кислорода связаны водородным мостиком. В структурной формуле связи Ni...N и H...O показаны пунктиром, чтобы показать их делокализацию.

2. Перегруппировка бензила в бензиловую кислоту (бензиловая перегруппировка).

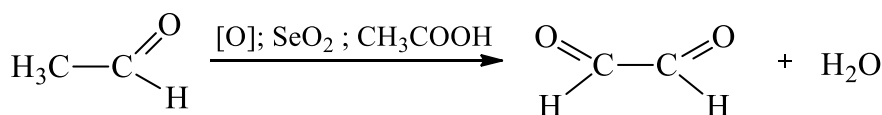
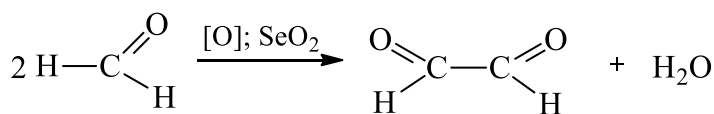


В этой реакции происходит внутримолекулярная миграция фенильной группы.

Перегруппировка характерна для 1,2-дикетонов с арильными заместителями.

Методы получения 1,2-дикарбонильных соединений

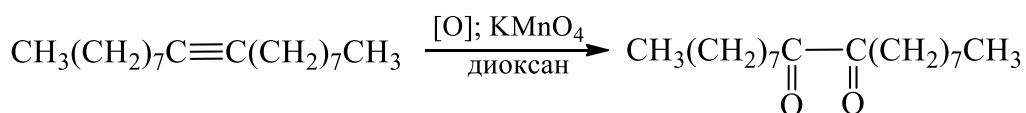
1. Практическое значение имеет окисление альдегидов и симметричных кетонов диоксидом селена. Реакция приводит к образованию α-дикарбонильных соединений.



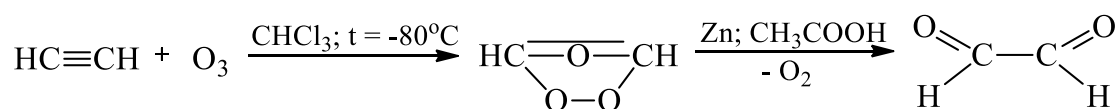
паральдегид

В реакции участвуют α-углеродные атомы.

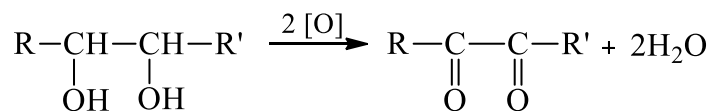
2. Окисление алкинов в средах, близких к нейтральным.



Озонирование алкинов.



3. Окисление 1,2-диолов.



Важнейшие представители

Глиоксаль – жидкость желтого цвета; легко растворяется в воде; $T_{\text{кип.}} 50,4^\circ\text{C}$.

Диацетил – жидкость желтого цвета со своеобразным запахом; $T_{\text{кип.}} 88^\circ\text{C}$. Диацетил содержится в эфирных маслах, сливочном масле, сыре и придает им вкус и аромат. Диацетил используется в пищевой промышленности.

Бензил – кристаллическое вещество желтого цвета; $T_{\text{кип.}} 95^\circ\text{C}$. Бензил используется для получения гетероциклических соединений.

Обнаружение диацетила

К капле исследуемого раствора в микропробирке прибавляют несколько миллиграммов дициандиамида и окиси кальция. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1-3 мин, при этом окись кальция окрашивается в оранжевый цвет.

1,3-Дикарбонильные соединения

Физические свойства

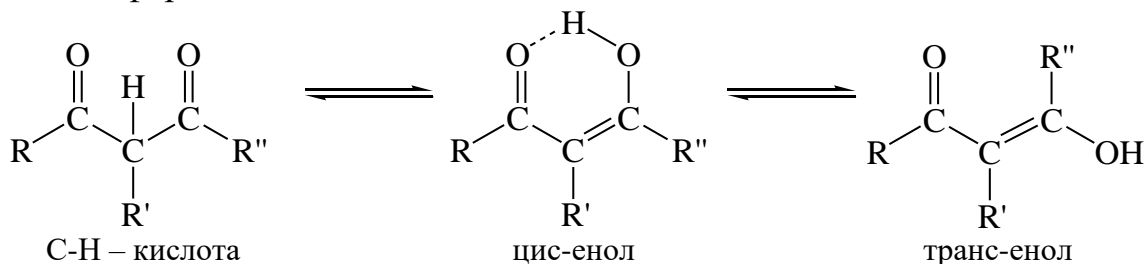
1,3-Дикарбонильные соединения — бесцветные жидкости с приятным запахом или кристаллические вещества.

Химические свойства

1,3-Дикарбонильные соединения — высокореакционноспособные вещества. Для них характерны реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Особое место занимают кислотность и енолизация.

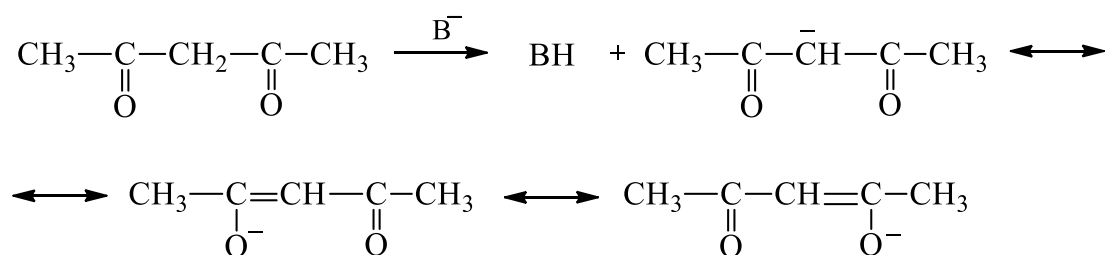
1. Кислотность и енолизация.

1,3-Дикарбонильные соединения в растворах существуют в таутомерных енольных формах:



В цис-форме енола образуется прочная внутримолекулярная водородная связь. Дикарбонильная форма является С-Н — кислотой, а енольная форма — ОН-кислотой.

Гибридизация α -углеродного атома в енолят-ионе изменяется от sp^3 до sp^2 , и его заполненная p -орбиталь перекрывается с p -орбиталью карбонильной группы. Это приводит к делокализации отрицательного заряда в енолят-ионе между α -углеродным атомом и атомом кислорода. Наибольшая доля заряда сосредоточена на более электроотрицательном атоме кислорода. Дикарбонильные соединения по своей кислотности превосходят воду ($pK_a = 15,7$) и этанол ($pK_a = 16$). Так, ацетилацетон имеет $pK_a = 9,0$.

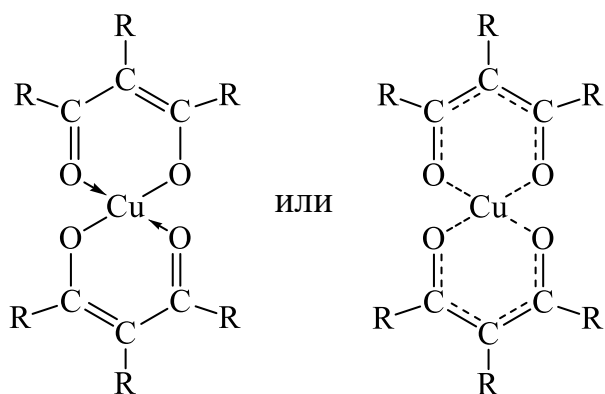


B^- — основание.

Енолят — ион обладает высокой стабильностью, так как отрицательный заряд делокализован обеими карбонильными группами.

2. Образование солей и комплексов.

В енольной форме 1,3-дикарбонильные соединения образуют соли, в которых ион металла может быть координирован с обоими атомами кислорода. Особенно характерны соли тяжелых металлов (Fe, Co, Ni, Cu), которые в растворах практически не диссоциируют. Ион металла связан во внутреннем комплексе. Внутримолекулярные соединения называют *хелатами*. Хелаты в воде не растворяются, но растворимы в органических растворителях (бензоле, хлороформе).



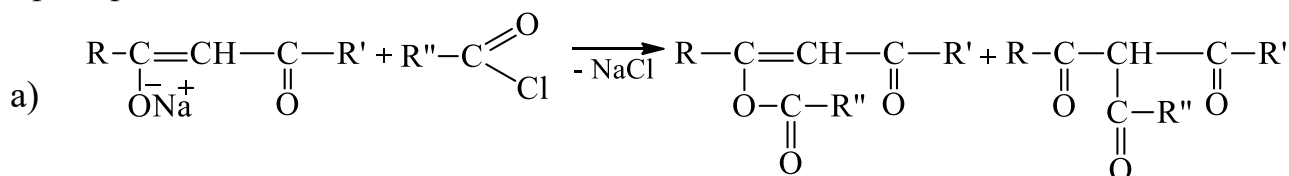
В первой структуре показано образование двух внутримолекулярных донорно-акцепторных связей:
 $\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}\rightarrow\text{Cu}$.

Вторая структура изображает молекулу с выровненными связями.

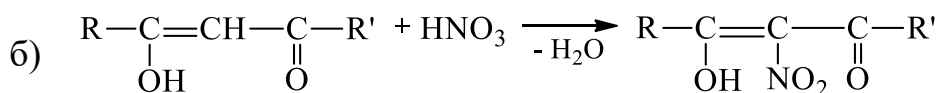
3. Взаимодействие с электрофильными реагентами.

С электрофильными реагентами взаимодействует енольная форма или анион (ионная пара). Важными реакциями являются реакции алкилирования, ацилирования, нитрования, сульфирования, галогенирования, конденсации с альдегидами.

Примеры:



Получается смесь продуктов С- и О-ацилирования.

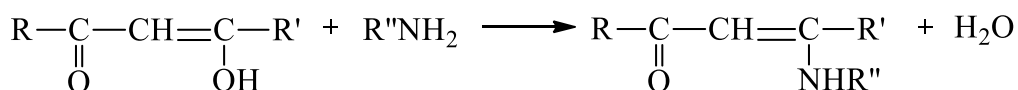


4. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

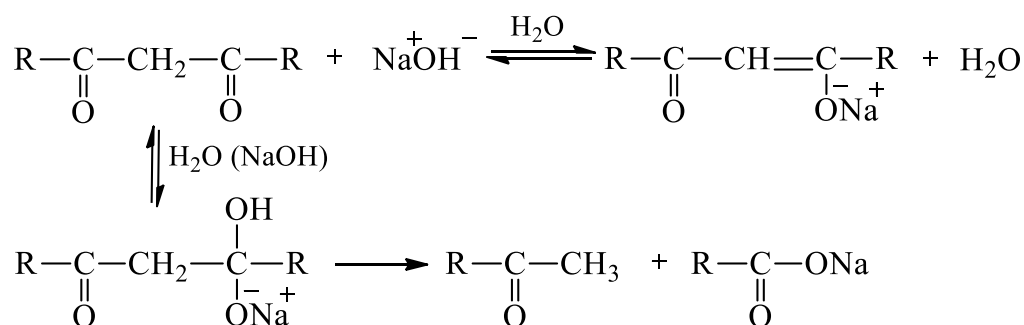
1,3-Дикарбонильные соединения при взаимодействии с сильными нуклеофильными реагентами или основаниями образуют анионы. Во многих случаях анионы находятся в равновесии с недиссоциированными формами: енолом, дикарбонильной формой. Поэтому центром атаки нуклеофильного реагента становится углеродный атом карбонильной группы. Слабо-нуклеофильные и слабоосновные реагенты взаимодействуют с 1,3-дикарбонильными соединениями только в присутствии кислотного катализатора.

Примеры:

а) взаимодействие с аммиаком и его производными.

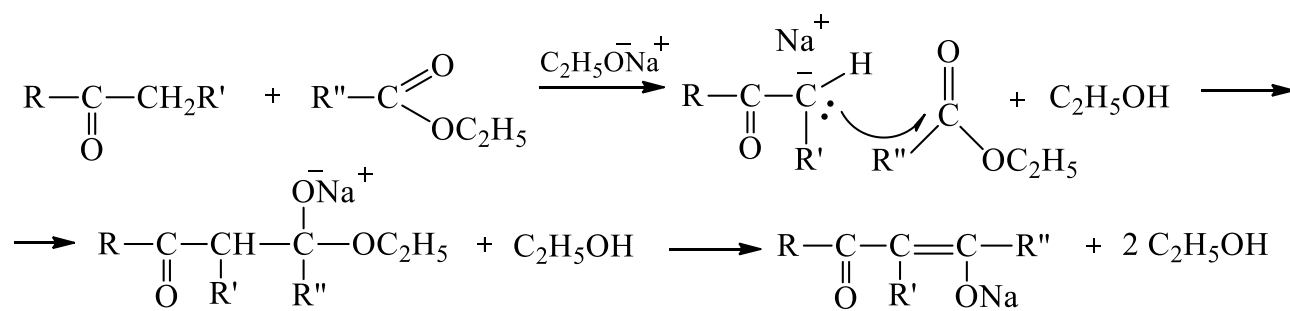


б) реакции гидролитического расщепления и образования ацеталей.

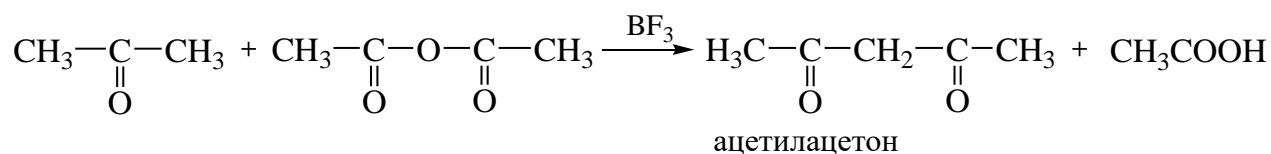


Методы получения 1,3-дикарбонильных соединений

1. Сложноэфирная конденсация (реакция Клайзена).

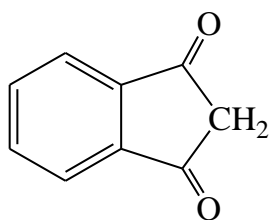


2. Ацилирование кетонов в присутствии кислот Льюиса.



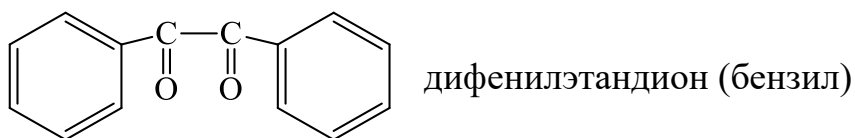
Важнейшие представители

Ацетилацетон — бесцветная жидкость с приятным запахом, умеренно растворима в воде. Его используют в аналитической химии для определения некоторых ионов металлов и как исходное соединение в синтезе гетероциклических соединений.



Индандион-1,3 — бесцветное или желтоватое кристаллическое вещество с Тпл. 129-130 °С, малорастворимое в воде.

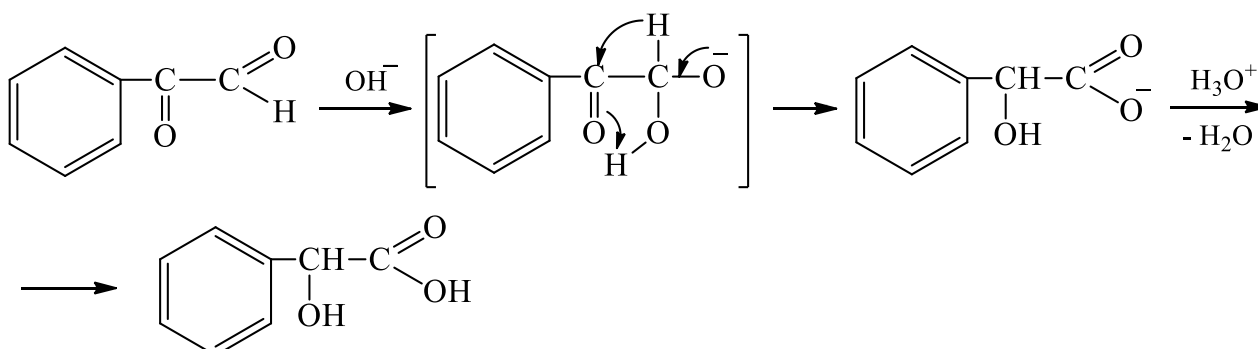
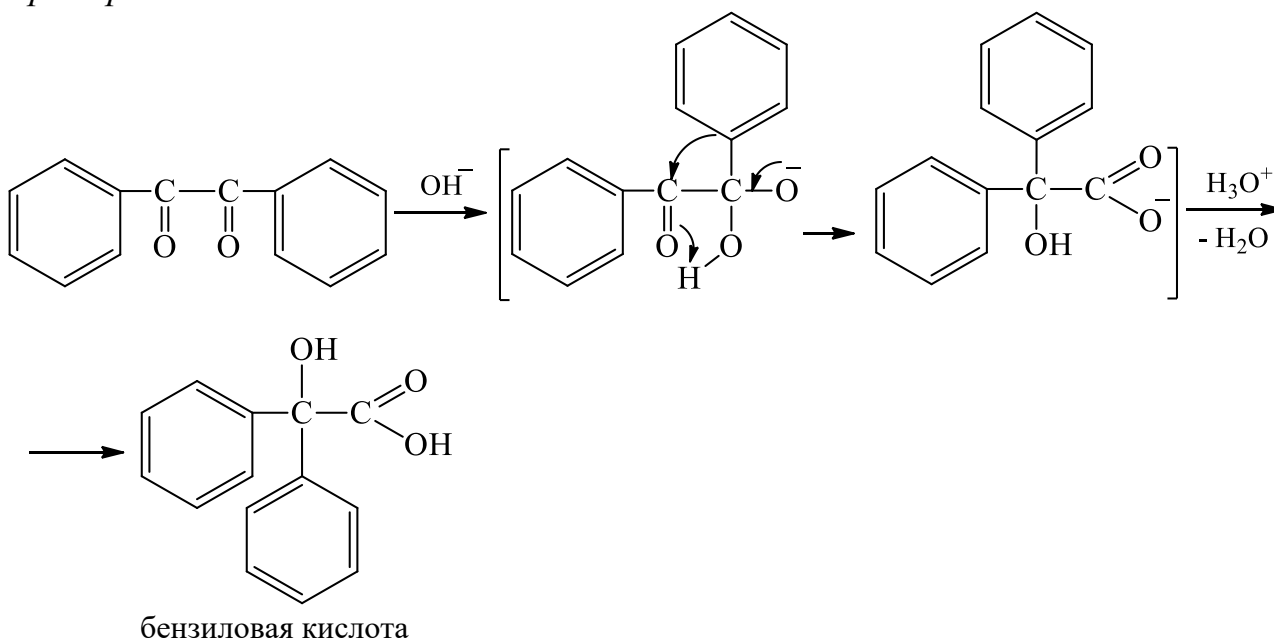
II. Дикарбонильные соединения ароматического ряда



Из дикарбонильных соединений ароматического ряда специфическими свойствами обладают те, у которых карбонильные группы находятся во втором положении, т.е. по соседству одна с другой.

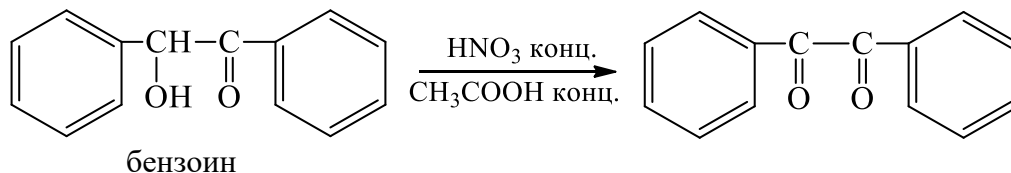
Эти соединения обладают высокой активностью по карбонильным группам. При обработке щелочью они перегруппировываются в соответствующие арилгидроксиуксусные кислоты. Рассматриваемую реакцию называют бензильвой перегруппировкой.

Примеры:



Методы получения

Общими методами их получения являются окисление жирноароматических кетонов диоксидом селена и окисление бензоинов.

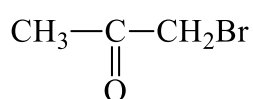


Карбонильные соединения, содержащие другие функциональные группы

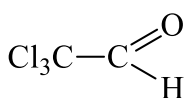
В зависимости от введенной функциональной группы соединения делят на:

1. галогенкарбонильные;
2. моногидрокси- и дигидроксикарбонильные соединения;
3. полигидроксикарбонильные соединения;
4. сульфокислоты карбонильных соединений;
5. нитрозо- и нитрокарбонильные соединения;
6. аминокарбонильные соединения.

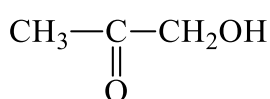
Название этих соединений образуют, используя номенклатуру карбонильных соединений, а присутствие других функциональных групп обозначают исходя из общих правил. Для некоторых соединений используют тривиальные названия.



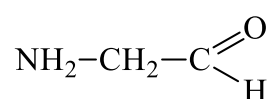
бромацетон



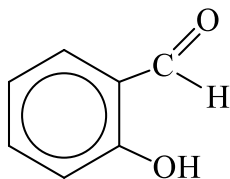
трихлоруксусный
альдегид;
хлораль



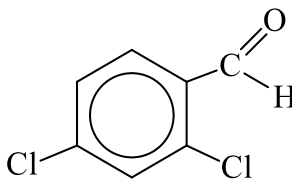
гидроксиацетон



аминоуксусный
альдегид



2,4-дихлорбензальдегид



орто-гидроксibenзальдегид;
салициловый альдегид

Галогенкарбонильные соединения

Физические свойства

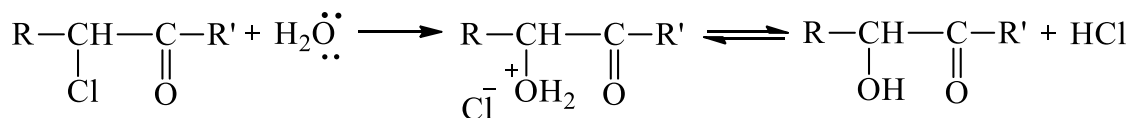
α -Галогенкарбонильные соединения – бесцветные жидкости или кристаллические соединения с острым запахом. Они являются лакриматорами (их пары сильно раздражают слизистую оболочку глаз). Интересно, что если у одного атома углерода находятся два или три атома галогена, лакриматорные свойства исчезают.

Строение

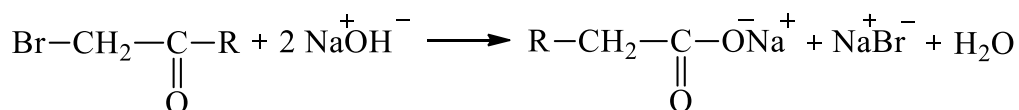
В молекуле α -галогенкарбонильного соединения имеются две полярные группировки: связи C=O и C-Г. Взаимное влияние этих групп увеличивает электро-фильность углеродного атома как карбонильной группы, так и связи C-Г.

Химические свойства

1. Для α -галогенкарбонильных соединений характерны реакции как галогеналканов, так и карбонильных соединений. Легко проходят реакции нуклеофильного замещения атома галогена.

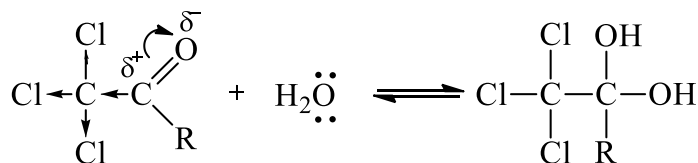


2. При действии сильных оснований (NaOH, RONa и др.) происходит своеобразная реакция перегруппировки:

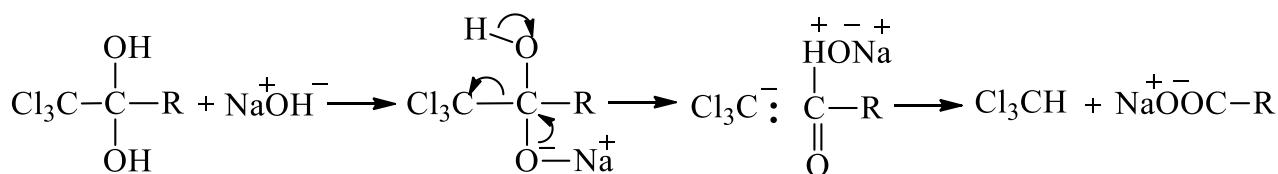


При этом из галогенкетонот получают соли карбоновых кислот. Перегруппировка называется перегруппировкой Фаворского.

3. В полигалогенкарбонильных соединениях карбонильная группа обладает большой электрофильностью и способна присоединять воду с образованием устойчивых гидратов:

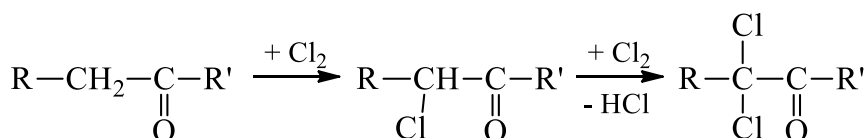


В щелочной среде легко происходит гидролитическое расщепление гидратов по связи C — C и образуются тригалогенметаны (галоформы).

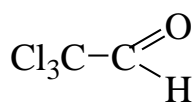


Методы получения

Для получения α-галогенкарбонильных соединений используют прямое галогенирование карбонильных соединений.

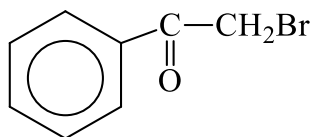


Представители



Хлораль — бесцветная жидкость с острым запахом, $T_{\text{кип.}} = 97,7^\circ\text{C}$. Легко присоединяет воду, образуя хлоральгидрат.

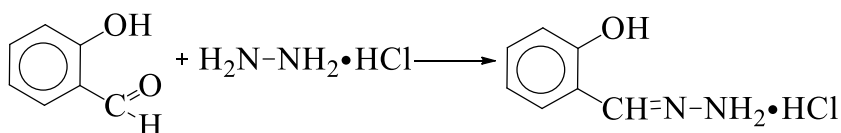
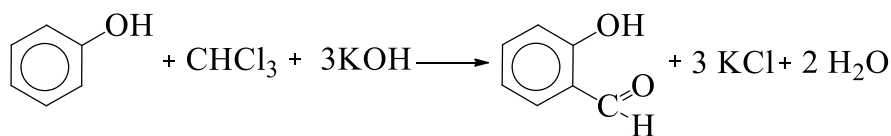
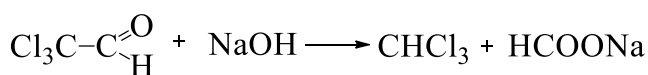
Хлоральгидрат — промежуточный продукт в производстве хлороформа, используется также для получения биологически активных соединений.



Бромацетофенон — бесцветное кристаллическое вещество, $T_{\text{пл.}} = 51^\circ\text{C}$; сильный лакриматор. В органическом синтезе он используется для введения фенацильной группы ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$).

Обнаружение хлораля.

К капле водного раствора хлораля прибавляют 1 каплю 5 %-ного спиртового раствора фенола и каплю 20 %-ного раствора NaOH. Смесь выдерживают на кипящей водяной бане в течение 2-х минут. После охлаждения прибавляют 1-2 капли 5 %-ного водного раствора солянокислого гидразина, смесь подкисляют концентрированной уксусной кислотой и добавляют 5 капель эфира.

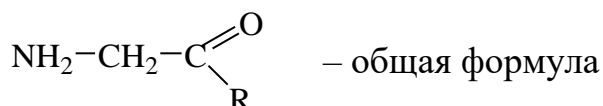


Пробирку встряхивают, затем эфирный раствор переносят по каплям пипеткой на фильтровальную бумагу. После испарения эфира появляется зеленовато-желтое пятно. Пятно обладает флуоресценцией.

Аминокарбонильные соединения

Наибольшее практическое значение имеют α - и β -аминокарбонильные соединения.

I. α -Аминокарбонильные соединения.



Физические свойства

Это бесцветные вещества, жидкие или кристаллические. Они растворимы в воде, легко образуют соли с кислотами.

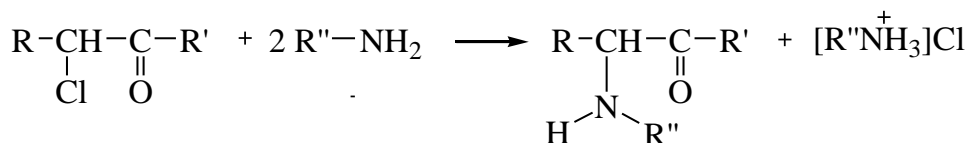
Химические свойства

Для аминокарбонильных соединений характерны реакции карбонильных соединений и аминов. Наиболее реакционноспособными являются соединения с первичной амино-группой, их используют для синтеза гетероциклических соединений.

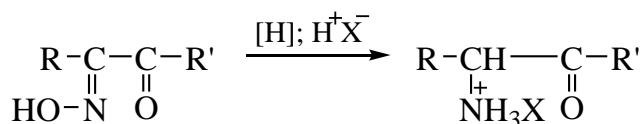


Методы получения

1. Из галогенкарбонильных соединений.



2. Восстановление α-оксиминокрбонильных соединений.



II. β – Аминокрбонильные соединения

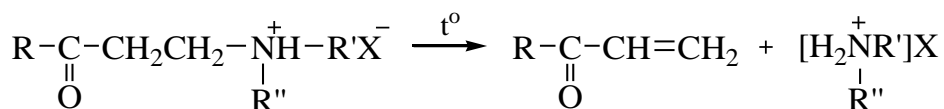
Физические свойства

β-Аминокрбонильные соединения – бесцветные вещества, растворимые в воде.

Химические свойства

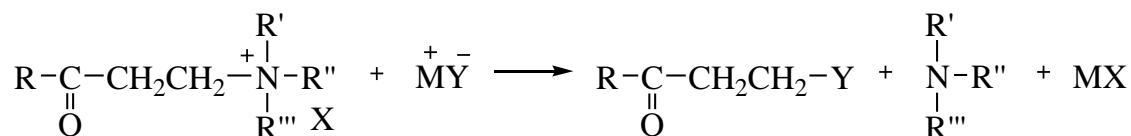
Для β-аминокрбонильных соединений характерны реакции карбонильных соединений и аминов.

1. Отношение к нагреванию.



2. Взаимодействие с нуклеофильными реагентами.

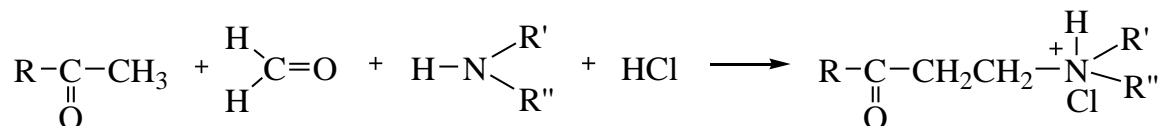
Эта реакция характерна для соответствующих четырехзамещенных аммониевых солей.



Методы получения

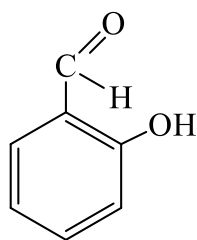
1. Реакция Манниха.

Для получения β-аминокарбонильных соединений используют реакцию аминотилирования енолизирующегося карбонильного соединения с формальдегидом и аммиаком или аминами.

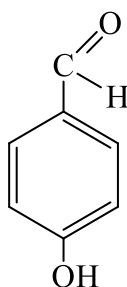


Реакцию проводят в присутствии кислоты, а продукт получают в виде солей. β-Аминокарбонильные соединения называют *основаниями Манниха*.

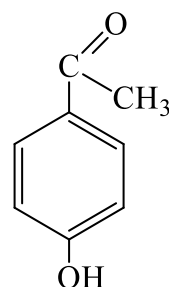
Фенолкарбонильные соединения



орто-гидрокси-
бензальдегид
(салициловый альдегид)



пара-
гидроксибензальдегид



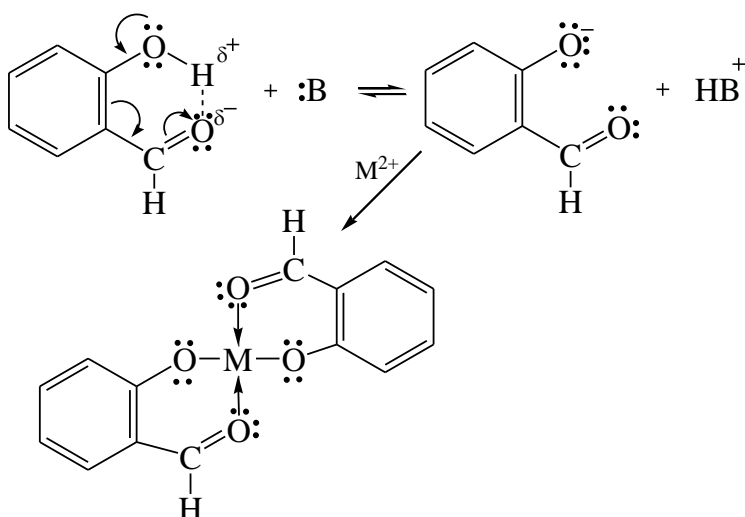
пара-
гидроксиацетофенон

Физические свойства

Фенолкарбонильные соединения — бесцветные жидкости или кристаллические вещества с ароматным запахом. Наибольшее значение имеют *о*- и *п*-гидроксибензальдегиды.

Химические свойства

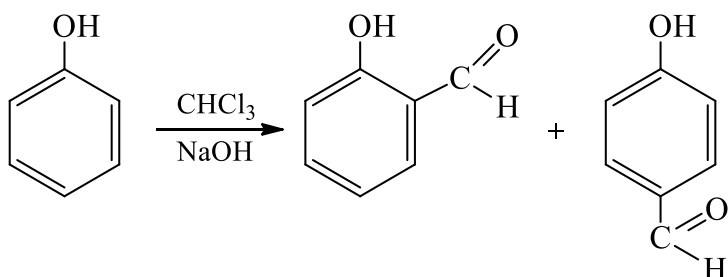
о-Гидроксибензальдегид (салициловый альдегид) содержит сильную внутримолекулярную водородную связь. Он образует соли, с ионами тяжелых металлов — нерастворимые в воде внутренние комплексы (хелаты), с ионом Fe^{3+} дает характерную красно-фиолетовую окраску:



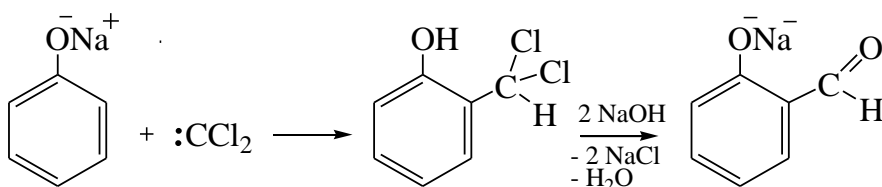
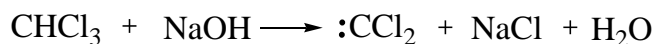
Методы получения

Фенолкарбонильные соединения получают методом прямого ацилирования фенолов. Для получения фенолальдегидов используют следующие методы:

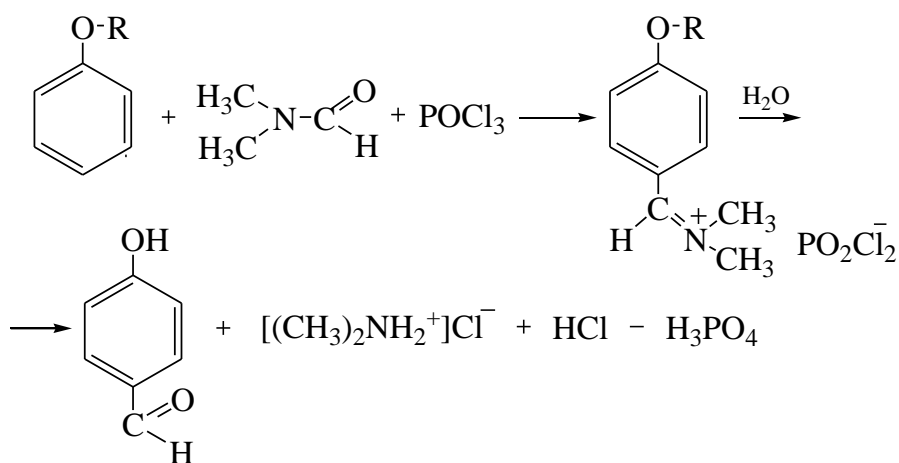
1. формилирование фенола (взаимодействие фенола с хлороформом в щелочной среде).



Предполагается, что формилирующим реагентом является дихлоркарбен:

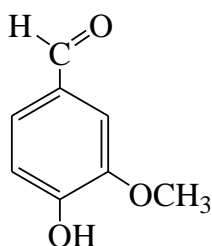


2. другим формилирующим реагентом является диметилформамид в присутствии кислот Льюиса (POCl3, SOCl2):



Важнейшие представители

Салициловый альдегид — бесцветная жидкость с приятным запахом горького миндаля; $T_{\text{пл.}} = -7^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}} = 197^\circ\text{C}$. Салициловый альдегид и его имины имеют большое значение в аналитической химии, в парфюмерной промышленности и в органическом синтезе.

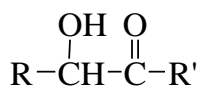


Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) является бесцветным кристаллическим веществом с запахом ванили; $T_{\text{пл.}} = 81-83^\circ\text{C}$. Содержится в виде гликозида в плодах ванили. Используется в пищевой и парфюмерной промышленности.

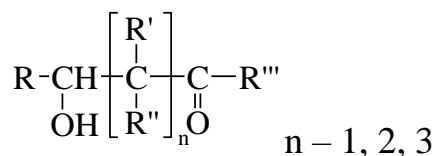
Гидросикарбонильные соединения

Классификация:

а) α -гидросикарбонильные соединения



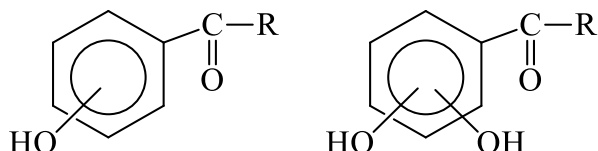
б) β , γ , δ - гидросикарбонильные соединения



в) дигидроксикарбонильные соединения



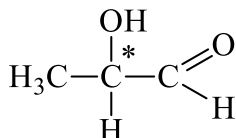
г) фенолкарбонильные соединения.



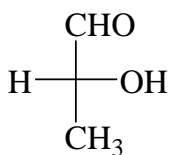
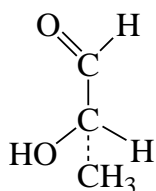
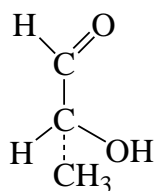
α – Гидроксикарбонильные соединения

Физические свойства. Пространственная изомерия

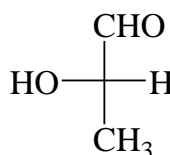
Эти соединения — бесцветные или слегка желтоватые жидкости с приятным запахом, или кристаллические вещества. Их молекулы имеют асимметрический атом углерода (хиральный центр) (кроме $\text{R} = \text{H}$), т.е. они хиральны:



Существуют два энантиомера, которые можно изобразить проекционными формулами Фишера:



R- α -гидрокси-
пропионовый
альдегид



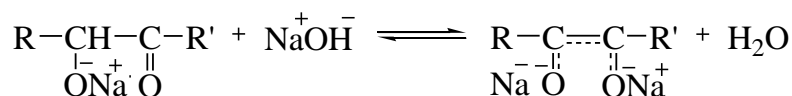
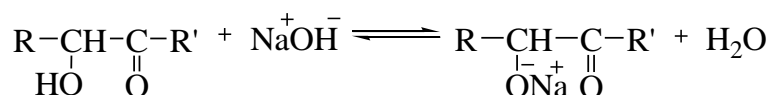
S- α -гидрокси-
пропионовый
альдегид

Абсолютную конфигурацию энантиомеров обозначают, используя R,S – номенклатуру.

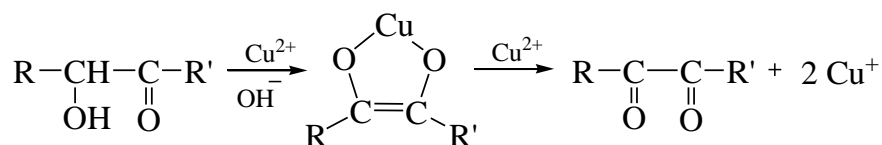
Химические свойства

α – Гидроксикарбонильные соединения имеют свойства, характерные для спиртов и карбонильных соединений. ОН-Кислотность их выше, чем обычных спиртов, вследствие индукционного влияния карбонильной группы.

1. В присутствии сильных оснований возможно образование дианиона:

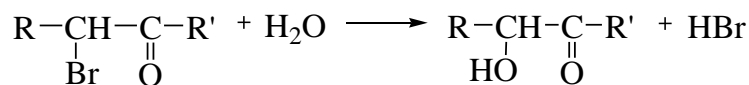


Образованием такого дианиона объясняется легкое окисление α – гидроксикарбонильных соединений в щелочной среде. Например, легко идет реакция Фелинга, где окислителем выступает ион меди:



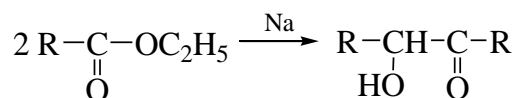
Методы получения

1. Общий метод получения — гидролиз α -галогенкарбонильных соединений:



2. Ацилоиновая конденсация.

Сложные эфиры карбоновых кислот в присутствии металлического натрия димеризуются и образуют α – гидроксикарбонильные соединения.



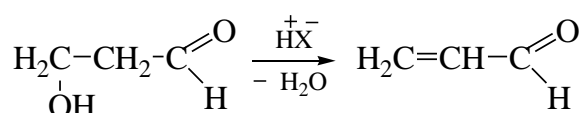
α – Гидроксикетоны называют ацилоинами.

β, γ, δ- Гидроксикарбонильные соединения

Физические и химические свойства

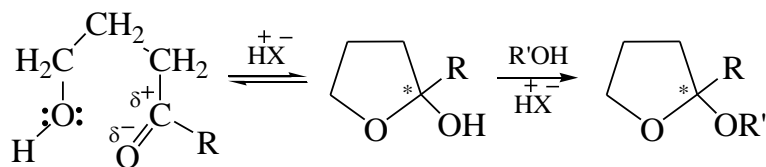
Соединения — бесцветные жидкости с приятным запахом. Они обладают химическими свойствами спиртов и карбонильных соединений. Одновременное присутствие в молекуле гидроксильной и карбонильной групп придает соединениям некоторые специфические свойства.

1. Дегидратация β-гидроксикарбонильных соединений.



2. Образование циклических полуацеталей γ, δ- гидроксикарбонильных соединений.

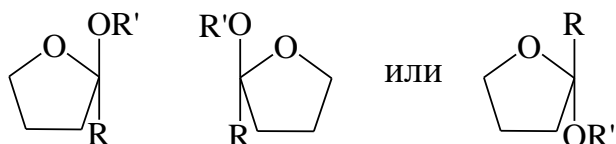
Циклические полуацетали в присутствии спиртов в кислой среде легко образуют ацетали.



* – асимметрический атом углерода (хиральный центр).

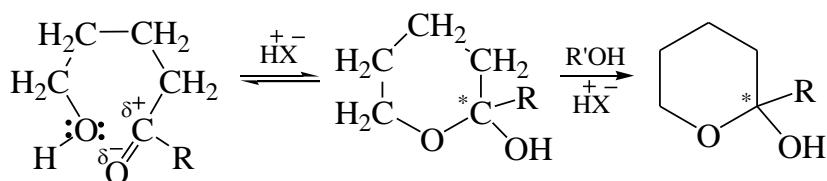
Циклические полуацетали могут существовать в форме с открытой цепью и в циклической полуацетальной форме. Такое явление называется кольчато-цепной изомерией. Между этими формами наблюдается равновесие.

γ – Гидроксикарбонильные соединения образуют производные тетрагидрофурана. При образовании цикла в молекуле появляется асимметрический атом углерода. Молекулы 2-алкил-2-гидрокситетрагидрофурана являются хиральными и существуют в виде двух энантиомеров (оптических изомеров).

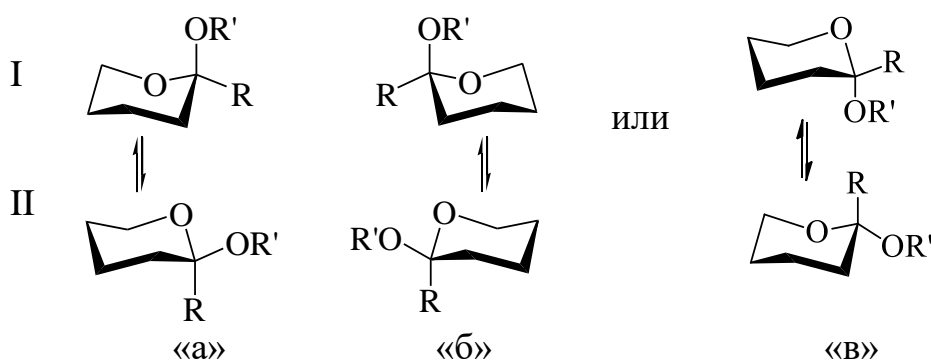


Молекулы производных тетрагидрофурана изображены с плоским циклом. Однако это не вполне точное изображение, так как пятичленные насыщенные циклы немного изогнуты.

δ -Гидроксикарбонильные соединения образуют цикл тетрагидропирана, точнее производные 2-гидрокситетрагидропирана и 2-алкоксигидропирана, в которых появляется асимметрический атом углерода. Молекулы 2-алкил-2-гидрокси(алкокси)тетрагидропирана являются хиральными:



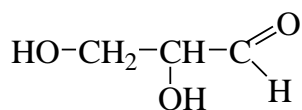
Молекулы тетрагидропирана существуют в форме кресла, при этом возможны два конформера с группой OR' в аксиальном или экваториальном положениях:



У производного тетрагидропирана с асимметрическим атомом углерода может быть два зеркальных изомера: «а» и «б». Каждый из них может существовать в двух конформациях I и II. Если энантиомер «б» повернуть на 180° вокруг оси, перпендикулярной листу бумаги, получается изображение молекулы «в». Кольчато-цепные превращения и пространственная изомерия циклических форм имеют исключительное значение в химии углеводов.

Дигидроксикарбонильные соединения

Примером этих соединений является *глицериновый альдегид*:

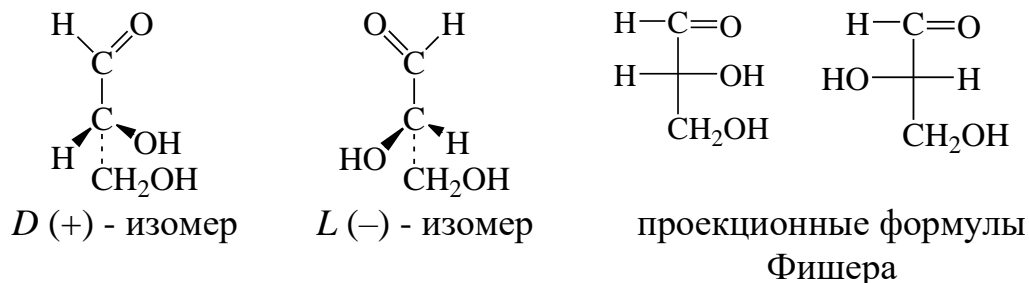


2,3-дигидроксипропаналь

Физические свойства. Пространственная изомерия

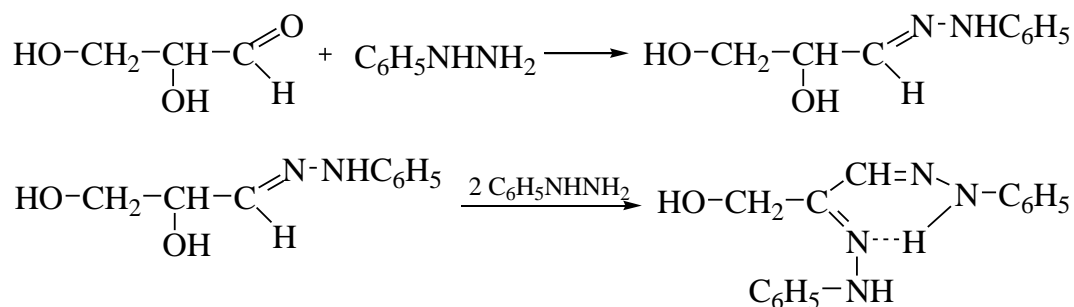
Глицериновый альдегид — бесцветное сиропообразное вещество сладкого вкуса, легко растворяется в воде. Молекула глицеринового альдегида содержит асимметрический атом углерода и является хиральной. Известны два

оптически активных энантиомера глицеринового альдегида. Один из них, (+)-изомер, вращает плоскость поляризации света вправо, а другой, (–)-изомер, влево. Правовращающий изомер обозначают буквой *D*, а левовращающий — *L*. Установлена абсолютная конфигурация *D* - и *L*-изомеров глицеринового альдегида:



Конфигурации *D*- и *L*-изомеров глицеринового альдегида используются для классификации других хиральных соединений (углеводов, α-гидроксикарбоновых кислот, α-аминокарбоновых кислот), т.е. их отнесения к *D*- и *L*-ряду. Принадлежность к *D*- или *L*-ряду в общем случае определяется не направлением вращения плоскости поляризации света соединением, а совпадением пространственного расположения заместителей у асимметрического атома углерода рассматриваемого соединения с расположением заместителей в *D*- или *L*-изомере глицеринового альдегида.

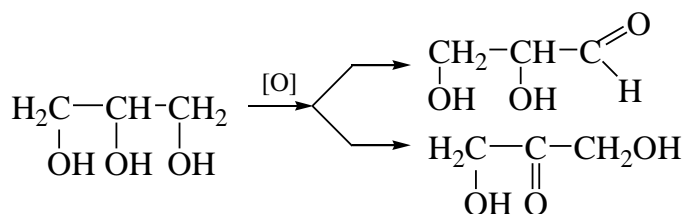
Для глицеринового альдегида характерны свойства альдегидов и 1,2-гликолей. Необычно протекает реакция с фенилгидразином. При нагревании альдегида с избытком фенилгидразина образуется бис-фенилгидразон кетоальдегида — озон:



В этой реакции одна молекула фенилгидразина выступает в качестве окислителя. Образование озаонов имеет большое значение в химии углеводов.

Методы получения

Дигидроксикарбонильные соединения образуются при мягком окислении триолов. Так, при окислении глицерина получают глицериновый альдегид и 1,3-дигидроксиацетон:



Углеводы (полигидроксикарбонильные соединения)

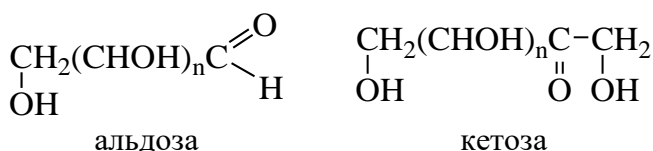
Углеводы широко распространены в животном и растительном мире. Они играют важнейшую роль во многих жизненных процессах. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов. Углеводы — основной источник питания (глюкоза, сахароза, крахмал), это одежда (хлопок, лен, вискозное волокно), древесина, вата, фильтровальная бумага.

Название «углеводы» предложил в 1844 г. К. Шмидт, так как элементный состав известных тогда углеводов мог быть выражен как $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$. По своему химическому строению углеводы — полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. Общая формула углеводов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$.

Классификация углеводов

1. Моносахариды (монозы);
2. Полисахариды (сложные сахара).

Моносахариды



Для моносахаридов характерно наличие неразветвленной углеродной цепи. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называют альдозами, моносахариды, содержащие кетонную группу (обычно у С-2) — кетозами. Окончание «оза» характерно для всех моносахаридов (глюкоза, фруктоза, галактоза).

Моносахариды в зависимости от длины углеродной цепи (3-10 атомов) делятся на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и т.д. Таким образом, моносахариды классифицируют с учетом двух признаков: природы оксигруппы и длины углеродной цепи.

По номенклатуре ИЮПАК любая альдопентоза имеет название 2,3,4,5-тетрагидроксипентаналь, альдогексоза — 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь. Однако международная номенклатура в химии углеводов практически не употребляется, а используются тривиальные названия.

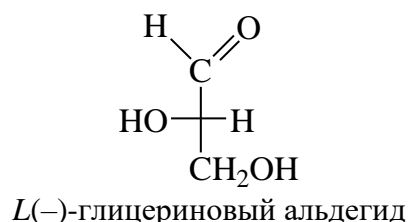
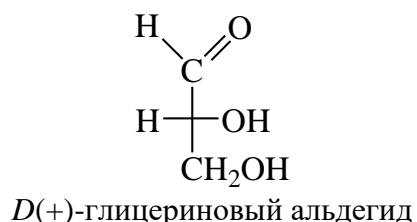
Физические свойства

Моносахариды — бесцветные твердые вещества, сладкие на вкус. Они растворяются в воде. В присутствии H_2SO_4 обугливаются, а при действии концентрированных щелочей подвергаются глубокому разложению. При нагревании моносахариды карамелизуются.

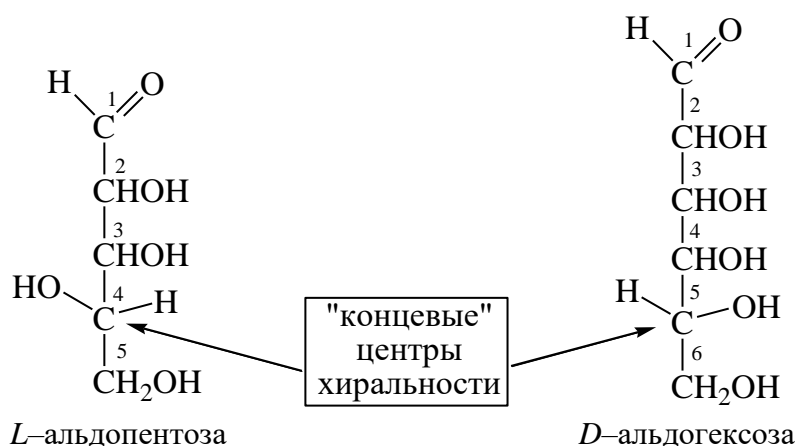
Молекулы моносахаридов содержат несколько хиральных центров (асимметрических атомов углерода), что является причиной существования большого числа стереоизомеров, соответствующих одной и той же формуле.

Например, в альдогексозе имеется четыре хиральных центра, следовательно этой формуле соответствуют 16 стереоизомеров (2^4), т.е. восемь пар энантиомеров.

Относительная конфигурация моносахаридов определяется по конфигурационному стандарту — глицериновому альдегиду:



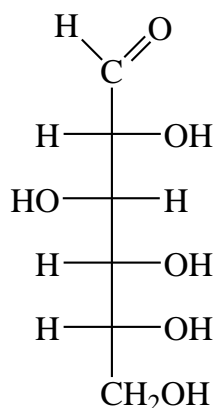
С ним сравнивается конфигурация хирального центра, наиболее удаленного от оксогруппы. В альдопентозах «концевым» хиральным атомом будет С-4, а в альдогексозах С-5. Если конфигурация такого хирального центра совпадает с конфигурацией *D*-глицеринового альдегида, то моносахарид относится к *D*-ряду, если с конфигурацией *L*-глицеринового альдегида, то к *L*-ряду.



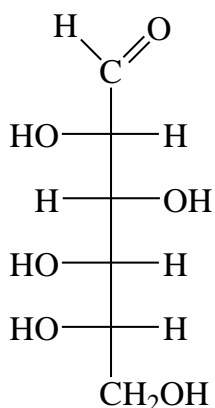
Для изображения стереоизомеров моносахаридов используются проекционные формулы Фишера. Углеродная цепь в них записывается вертикально. В альдозах наверху помещается альдегидная группа, в кетозах —

первичная спиртовая группа, расположенная рядом с кетонной. С них и начинается нумерация цепи.

Знак вращения плоскости поляризации света моносахаридами не связан с их принадлежностью к *D*- и *L*-рядам. Он определяется экспериментально. Так, среди альдопентоз и альдогексоз *D* -ряда имеются как лево-, так и правовращающие соединения.



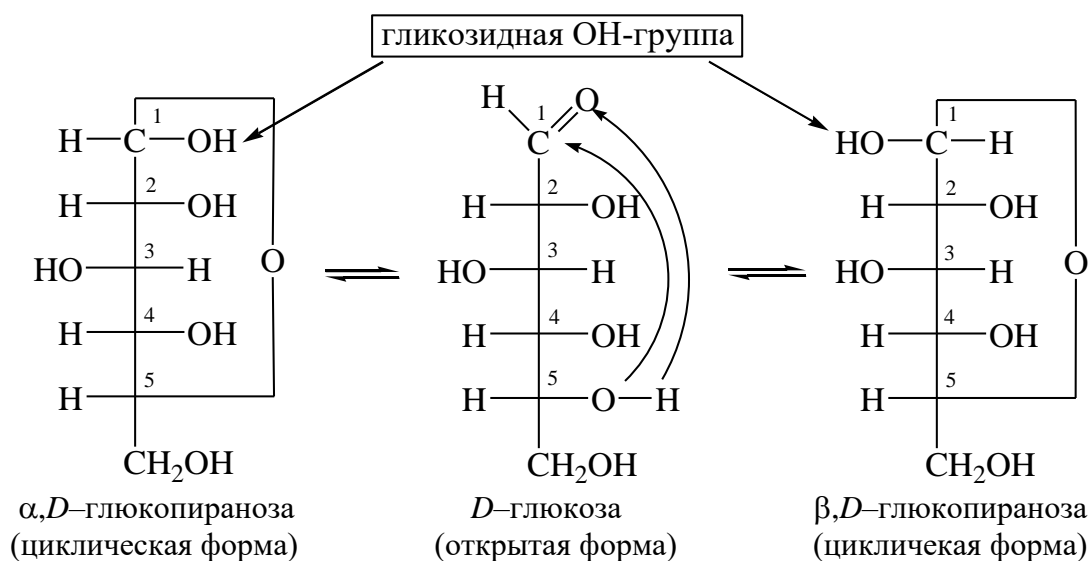
D(+)- глюкоза



L(-) -глюкоза

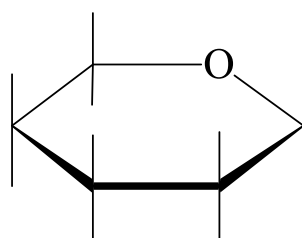
Знаки (+) и (–) означают направление вращения плоскости поляризационного света вправо и влево соответственно.

С помощью проекционных формул Фишера изображаются моносахариды с открытой, незамкнутой цепью. Однако моносахариды могут существовать и в циклической форме. Пяти- и шестиуглеродные цепи могут иметь клешневидную конформацию. Следствием этого является возможность сближения в пространстве в молекуле моносахарида двух функциональных групп – альдегидной (или кетонной) и гидроксильной у С-4 или С-5. За счет их внутримолекулярного взаимодействия по механизму нуклеофильного присоединения образуется циклический полуацеталь. У альдогексоз в реакцию с альдегидной группой преимущественно вступает гидроксильная группа у С-5, так как при этом образуется термодинамически устойчивый шестичленный цикл. Такой цикл называют *пиранозным*, а образующуюся полуацетальную группу – *гликозидной*.

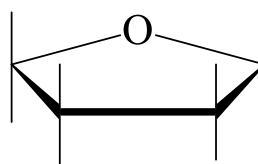


В циклической форме (по сравнению с открытой) возникает дополнительный центр хиральности, так как асимметрическим становится атом углерода, входивший ранее в оксо-группу. Этот хиральный центр называется аномерным, а соответствующие два стереоизомера — α - и β -аномерами. Обе формы глюкозы отличаются только лишь расположением полуацетального гидроксила при C-1.

Формулы Фишера неудобны для изображения оксидного цикла, поэтому моносахариды в циклической форме принято записывать формулами Хеуорса. Пиранозные и фуранозные циклы в формулах Хеуорса изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода располагается в пиранозах в дальнем правом углу цикла, в фуранозах — за плоскостью рисунка. Символы атомов углерода опускаются.



пиранозный цикл

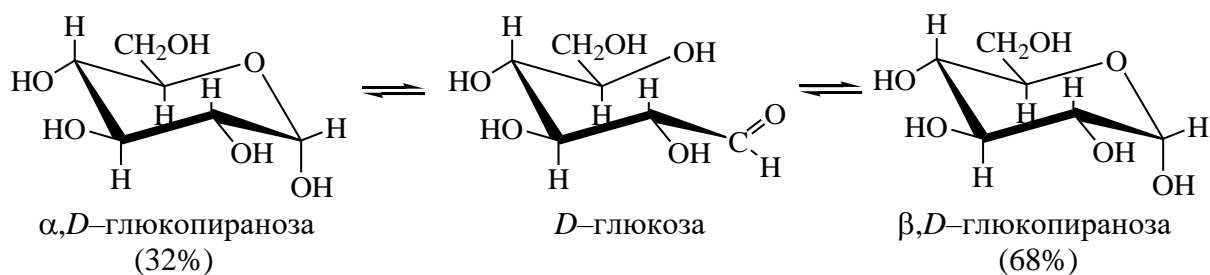


фуранозный цикл

В кристаллическом состоянии моносахариды существуют в одной определенной форме (фуранозной или пиранозной, α - или β -форме). При растворении в воде происходят таутомерные превращения до установления равновесия между α - и β -формами. Это приводит к изменению удельного оптического вращения с момента растворения до установления равновесия. Такое явление называется *мутаротацией*. Например, α -глюкоза имеет угол вращения $+109^\circ$, β - $+20^\circ$. При равновесии форм угол $\alpha = +52^\circ$.

Как известно шестичленный цикл не может быть плоским из-за наличия сильного углового и торсионного напряжения. Наиболее устойчивой является конформация «кресло».

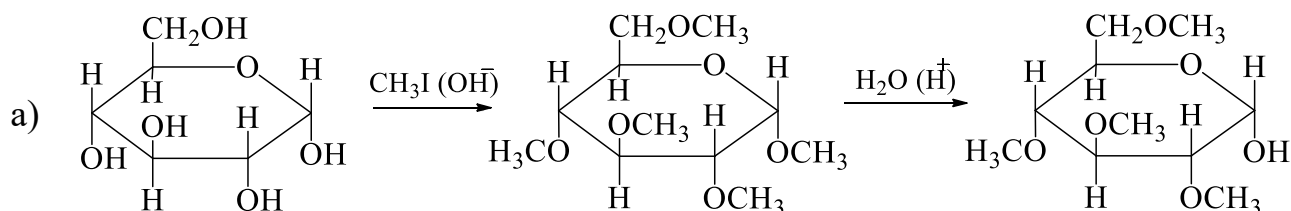
Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что из двух кресловидных конформаций пиранозного цикла в *D*-глюкопиранозе осуществляется та, в которой первичноспиртовая и гидроксильная группы находятся в экваториальном положении. Полуацетальная гидроксильная группа у β -аномера *D*-глюкопиранозы занимает экваториальное, а у α -аномера — аксиальное положение. Таким образом, β -аномер отличается от α -аномера тем, что у него все заместители находятся в более выгодном, экваториальном положении. Этим обусловлена высокая термодинамическая устойчивость β ,*D*-глюкопиранозы и широкая распространенность ее в природе.



Химические свойства моносахаридов

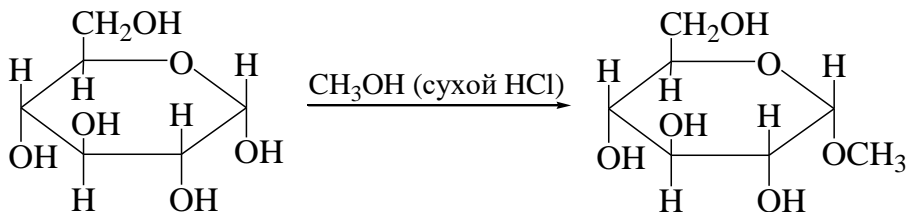
Моносахариды очень реакционноспособные соединения. Для них характерны почти все реакции альдегидов и многоатомных спиртов.

1. Алкилирование.



Простые эфиры получают при взаимодействии спиртовых групп моносахаридов с алкилгалогенидами или алкилсульфатами. При этом в реакцию вступает также гликозидная гидроксильная группа, образуя гликозид. Простые эфиры не гидролизуются, в то время как гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде.

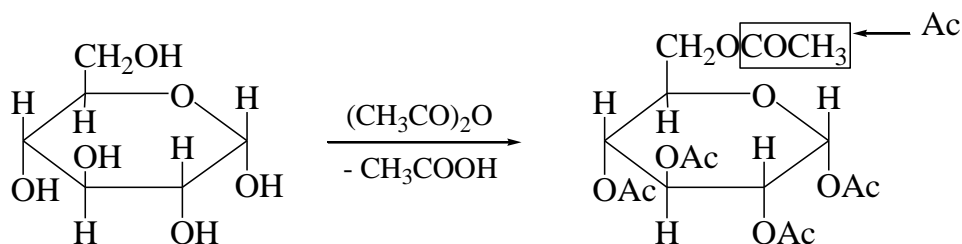
б) При взаимодействии моносахаридов с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, фенолами) в условиях кислотного катализа образуются производные циклической формы только по гликозидной OH-группе – гликозиды.



Гидролиз гликозидов – фундаментальная реакция в химии углеводов. Она лежит в основе гидролитического расщепления полисахаридов, осуществляемого в организме, а также используется во многих промышленных процессах.

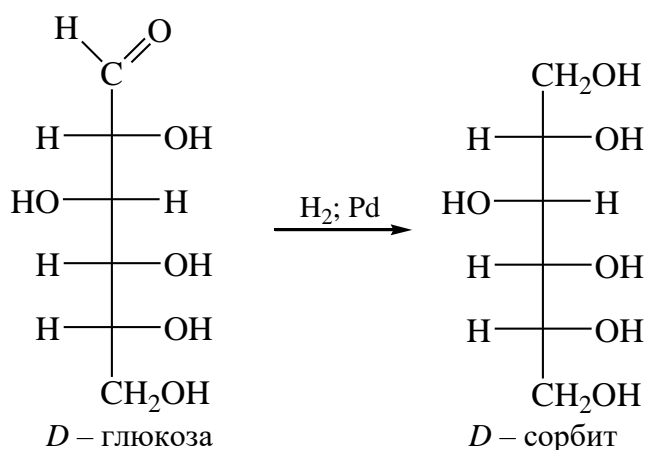
2. Ацилирование.

Моносахариды легко ацилируются ангидридами кислот, образуя сложные эфиры с участием всех гидроксильных групп.



3. Восстановление.

При восстановлении моносахаридов образуются многоатомные спирты (сахарные спирты). Восстановление проводят водородом в присутствии катализатора (Pd, Ni).

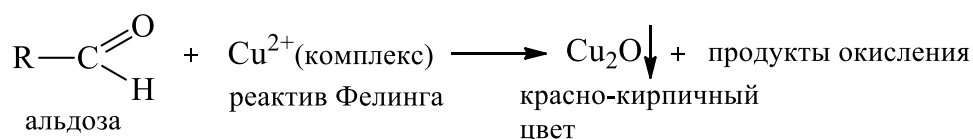
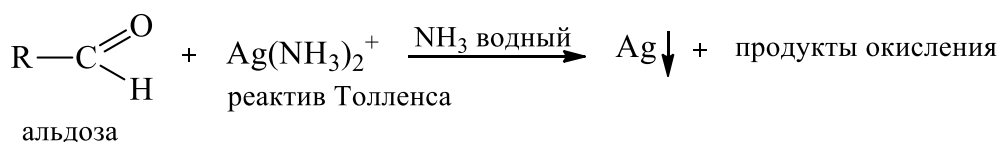


4. Окисление.

В зависимости от условий окисления моносахаридов образуются различные продукты.

а) Окисление в щелочной среде.

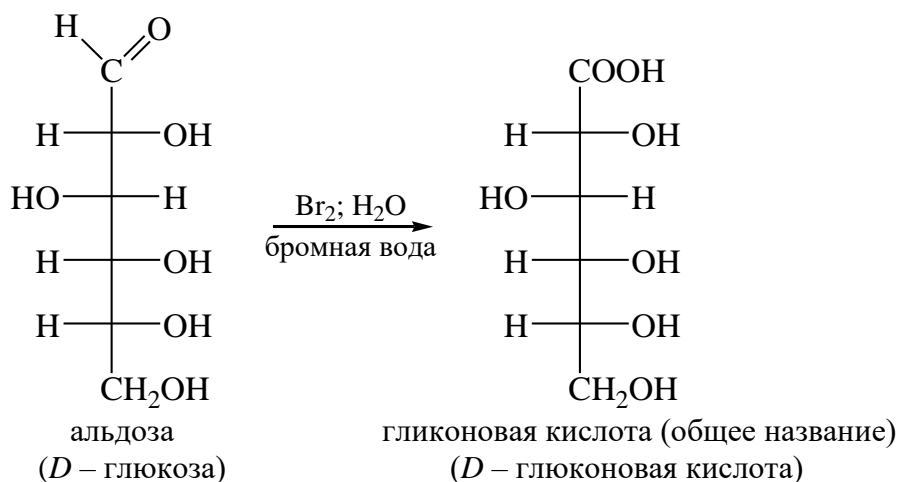
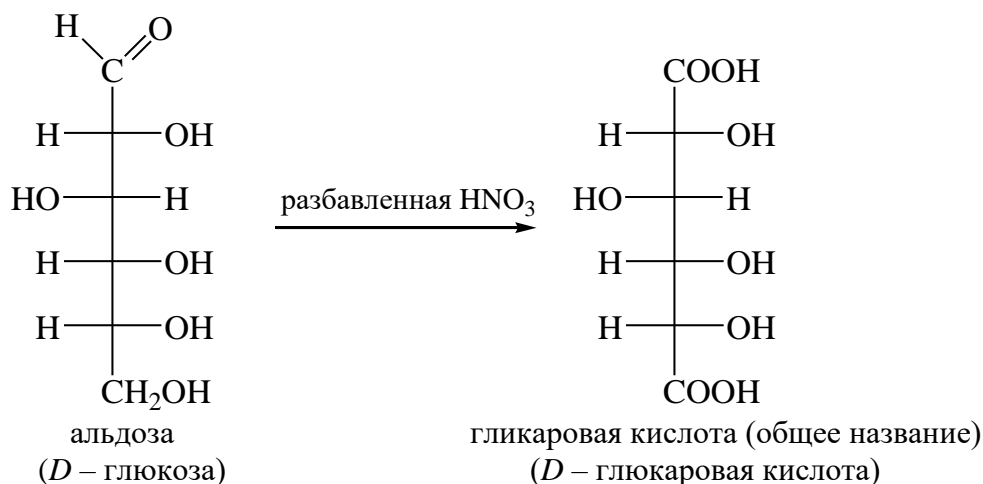
Альдозы в щелочной среде восстанавливают катионы металлов (серебро, медь). Эти реакции возможны за счет их таутомерного перехода в альдегидную форму. Кетозы тоже способны восстанавливать катионы металлов за счет изомеризации в альдозы. Реакции идут с расщеплением углеродной цепи.



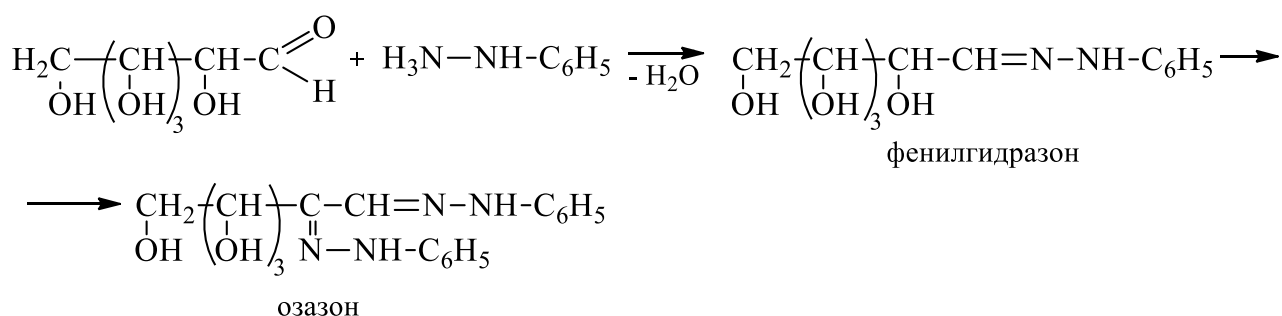
Моносахариды, дающие положительные результаты с этими реагентами, называют *восстанавливающими*.

б) Окисление в нейтральной и кислой среде.

Окисление в этих средах проходит без деструкции альдоз. В зависимости от условий реакции получают различные кислоты:



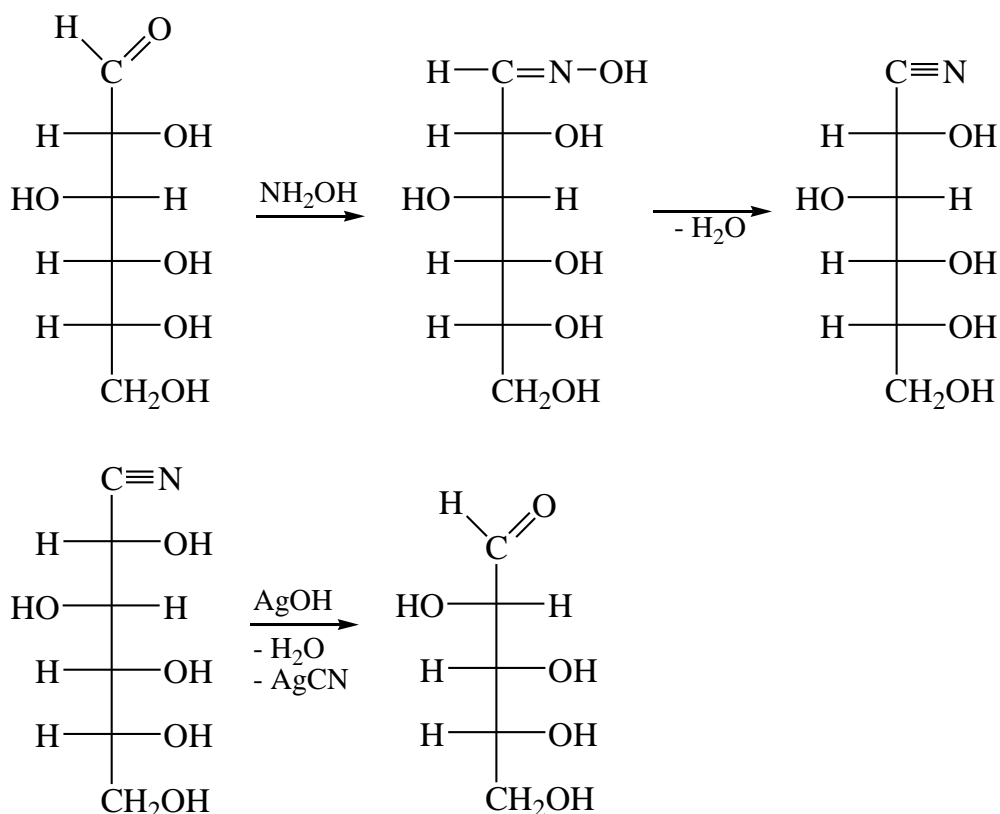
5. Взаимодействие с фенилгидразином.



При избытке фенилгидразина происходит дегидрирование соседней >CH-OH группировки. Образующаяся кето-группа реагирует со второй молекулой фенилгидразина, и образуется озазон.

Гидразоны и озазоны хорошо кристаллизуются из воды. Они гидролизуются под действием минеральных кислот. Озазоны имеют четкие температуры плавления, что позволяет использовать их для идентификации сахаров.

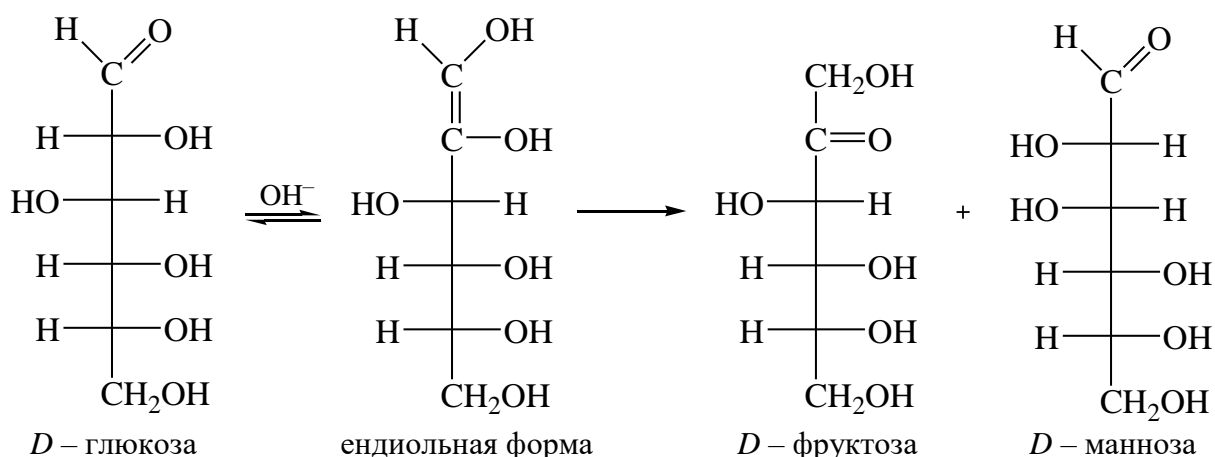
6. Взаимодействие с гидроксиламином.



Это превращение приводит к сокращению углеродной цепи.

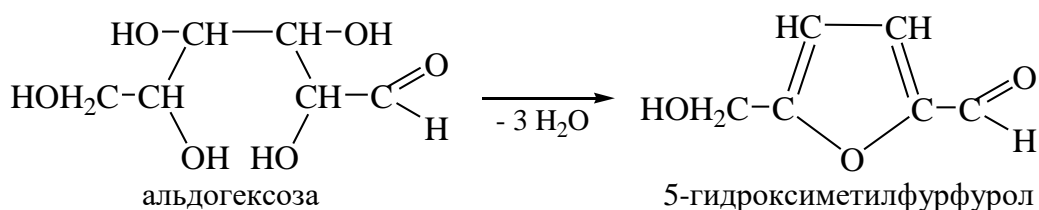
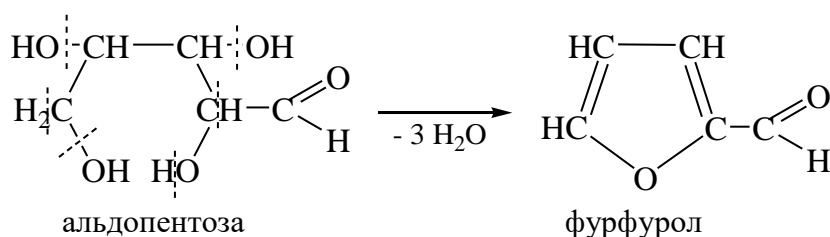
7. Изомеризация альдоз в кетозы в щелочной среде.

В слабощелочной среде катализируется кето-енольное превращение *D* – глюкозы в ендиольную форму: атом водорода у С–2 атома углерода обладает повышенной подвижностью за счет близкого расположения к двум электроноакцепторным группам – альдегидной и гидроксильной. При обратном переходе ендиольной формы в кето-форму образуется смесь трех моносахаридов.



8. Дегидратация.

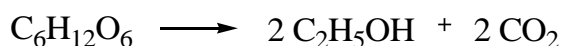
При нагревании с сильными минеральными кислотами происходит дегидратация моносахаридов (отщепление трех молекул воды). Альдопентозы при этом образуют фурфурол, альдо- и кетогексозы – 5-гидроксиметилфурфурол.



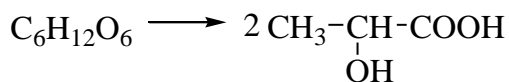
9. Реакции брожения моносахаридов.

Это реакции расщепления моносахаридов под действием микроорганизмов.

а) спиртовое брожение



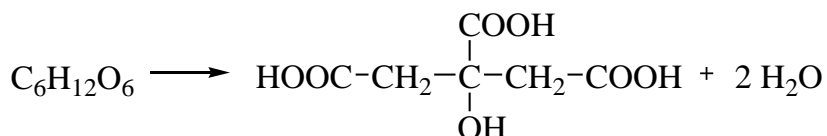
б) молочнокислое брожение



в) маслянокислое брожение



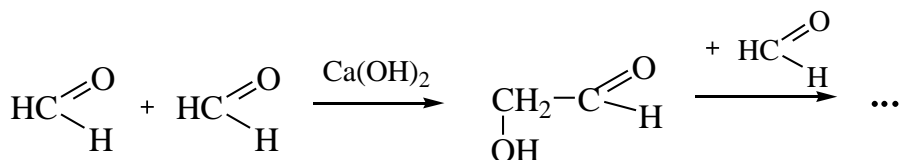
г) лимонное брожение



Общим для всех видов брожения является то, что все они протекают как ферментативные процессы с участием биокатализаторов. Специфичность протекания этих реакций с образованием различных продуктов определяется природой ферментов.

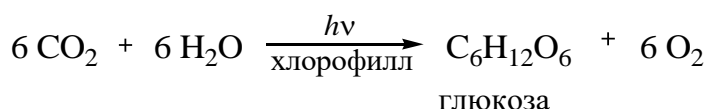
Методы получения моносахаридов

1. Альдольная конденсация.



2. Окисление многоатомных спиртов.

3. Фотосинтез.



Моносахариды затем могут быть превращены в организме растений в полисахариды.

Важнейшие представители

Глюкоза (виноградный сахар). Она содержится во фруктовых соках, входит в состав дисахаридов (сахароза, лактоза, мальтоза, целлобиоза) и полисахаридов (крахмал, целлюлоза, гликоген). Чистую глюкозу получают гидролизом картофельного или кукурузного крахмала кислотами.

Глюкозу используют в пищевой промышленности, медицине, в качестве исходного соединения для синтеза глюконовой и аскорбиновой кислот, для получения этилового спирта.

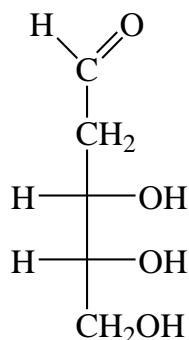
Фруктоза (плодовый сахар) распространена в растительном мире. Она содержится в яблоках, помидорах, в пчелином меде (до 50 %). В качестве составной части входит в молекулу дисахарида сахарозы и в молекулы некоторых полисахаридов. Получают фруктозу гидролизом сахарозы.

Производные моносахаридов

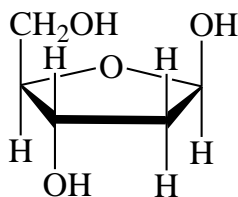
К производным моносахаридов относятся соединения, имеющие моносахаридную природу, но содержащие вместо одной или нескольких гидроксильных групп (или в дополнение к ним) атом водорода или функциональные группы.

1. Дезоксирибоза.

Дезоксисахара — это производные моносахаридов, у которых одна или две гидроксильные группы замещены на атом водорода или какой-либо заместитель.



2-дезокси-*D*-рибоза

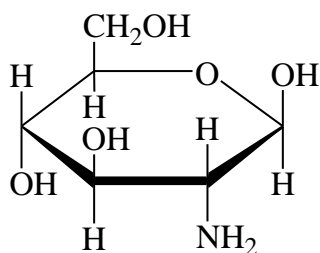


2-дезокси-*D*-рибофураноза

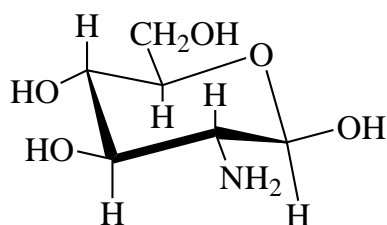
2. Аминосахара.

Аминосахара — это производные моносахаридов, содержащие вместо гидроксильной группы (чаще всего у C–2) амино-группу.

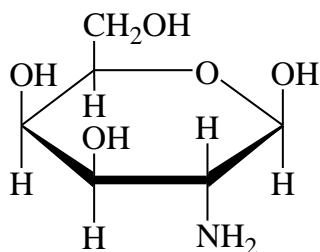
Аминосахара обладают основными свойствами и образуют с кислотами хорошо кристаллизующиеся соли. Важнейшими представителями аминсахаров являются аминоканалоги *D* – глюкозы и *D* – галактозы.



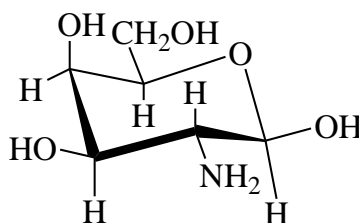
D – глюкозамин



2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкопираноза



D – галактозамин

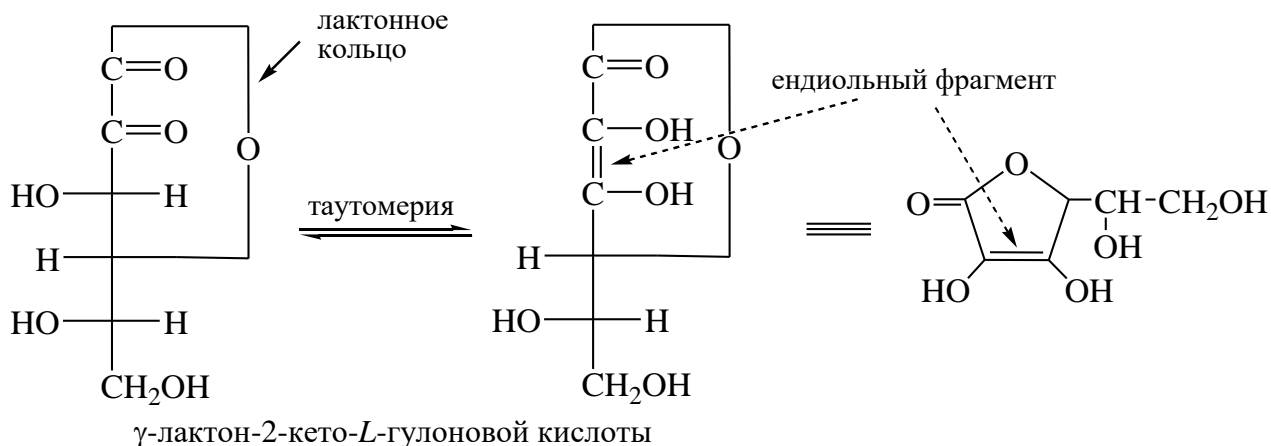


2-амино-2-дезоксид-*D*-галактопираноза

Амино-группа в них может быть ацилирована остатками уксусной, а иногда серной кислот.

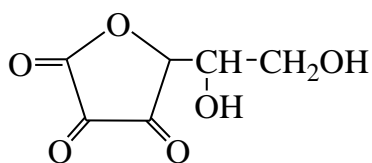
3. Аскорбиновая кислота (витамин С).

Аскорбиновая кислота структурно близка к моносахаридам. Она является γ -лактоном 2-кето-*L*-гулоновой кислоты.



Аскорбиновая кислота проявляет сильные кислотные свойства, обусловленные диссоциацией одной из ОН-групп ендиольного фрагмента. При образовании солей лактонное кольцо не размыкается.

Аскорбиновая кислота обладает сильными восстанавливающими свойствами. При окислении ее образуется дегидроаскорбиновая кислота, которая при обратном восстановлении легко превращается в аскорбиновую.

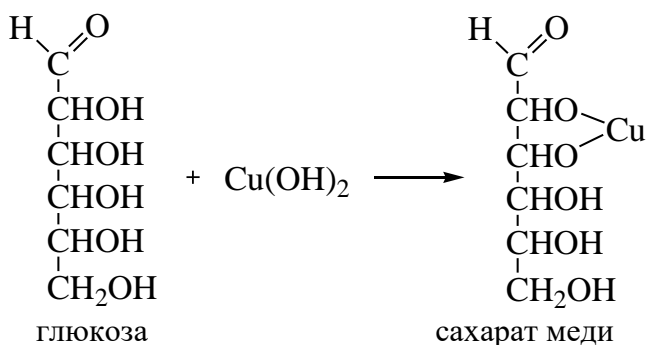
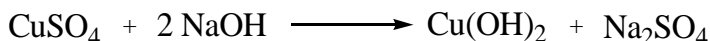


дегидроаскорбиновая кислота

Обнаружение моносахаридов

1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе.

В пробирку помещают 1 каплю 0,5 %-ного раствора глюкозы и 5 капель 2 н. раствора NaOH. К полученной смеси добавляют 1 каплю 0,2 н. раствора сернокислой меди и встряхивают содержимое пробирки. Образующийся голубоватый осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ мгновенно растворяется, и образуется прозрачный раствор сахарата меди. Раствор имеет слабую синюю окраску.



2. Окисление глюкозы реактивом Фелинга.

В пробирку вводят 3 капли 0,5 %-ного раствора глюкозы и 1 каплю реактива Фелинга. Держа пробирку наклонно, осторожно нагревают верхнюю часть раствора. При этом нагретая часть раствора окрашивается в оранжево-желтый цвет вследствие образования гидроокиси меди CuOH , которая в дальнейшем переходит в красный осадок окиси меди (I) Cu_2O .

Карбоксильные соединения с двумя функциональными группами

Дикарбоновые кислоты

Дикарбоновые и поликарбоновые кислоты классифицируют в зависимости от типа углеводорода. От алканов и циклоалканов производят

насыщенные дикарбоновые кислоты, от алкенов, алкинов и алкадиенов — ненасыщенные, а от аренов — аренкарбоновые кислоты.

Насыщенные дикарбоновые кислоты

Примеры:

HOOC-COOH этандиовая кислота; щавелевая кислота

HOOC-CH₂-COOH пропандиовая кислота; малоновая кислота

HOOC-CH₂-CH₂-COOH бутандиовая кислота; янтарная кислота

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH пентандиовая кислота; глутаровая кислота

HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-COOH гександиовая кислота; адипиновая кислота

Физические свойства насыщенных дикарбоновых кислот

Дикарбоновые кислоты — твердые вещества, низшие кислоты заметно растворяются в воде.

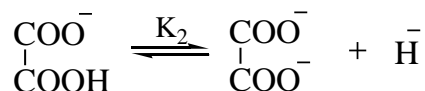
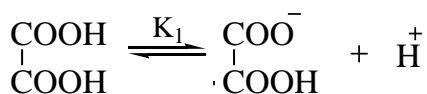
Химические свойства насыщенных дикарбоновых кислот

Дикарбоновые кислоты имеют свойства одноосновных карбоновых кислот.

Химические реакции могут протекать по одной или двум карбоксильным группам. Однако для них характерны и ряд специфических химических реакций.

1. Реакция ионизации.

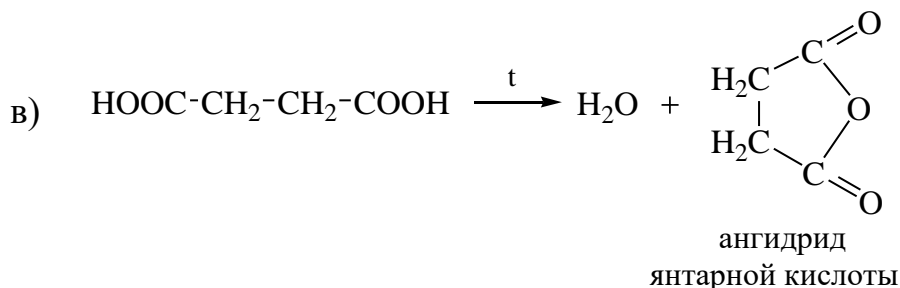
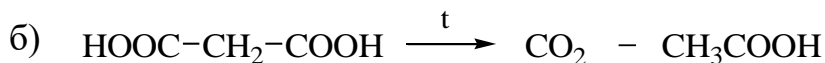
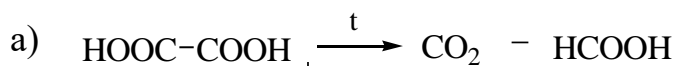
Эти кислоты при ионизации образуют моноанион и дианион и, соответственно, два ряда солей.



$K_1 > K_2$, где K_1 и K_2 — константы ионизации кислоты.

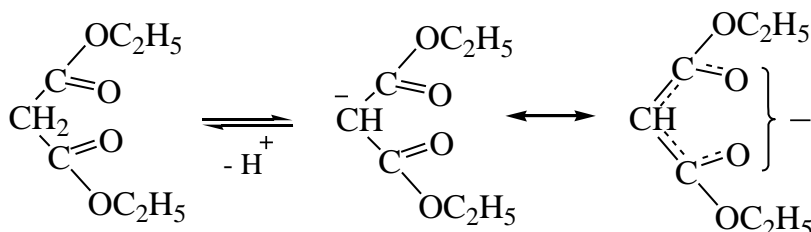
Индукционный эффект второй карбоксильной группы усиливает кислотность, поэтому дикарбоновые кислоты обладают большей кислотностью, чем монокрбоновые кислоты. Наиболее сильной кислотой является щавелевая кислота. Это связано с уменьшением взаимного индуктивного влияния двух карбоксильных групп при их удалении друг от друга.

2. Отношение к нагреванию.



3. Синтезы на основе малонового эфира.

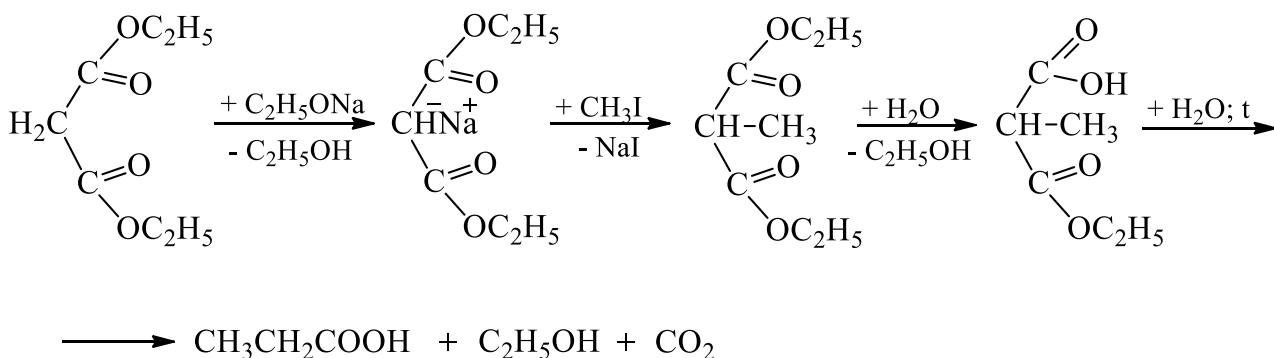
Малоновая кислота содержит особую группу CH_2 – активную метиленовую группу. В присутствии оснований малоновая кислота способна образовывать дианион, за счет ионизации активной метиленовой группы. Реакция ионизации метиленовой группы характерна и для диэтилового эфира малоновой кислоты.



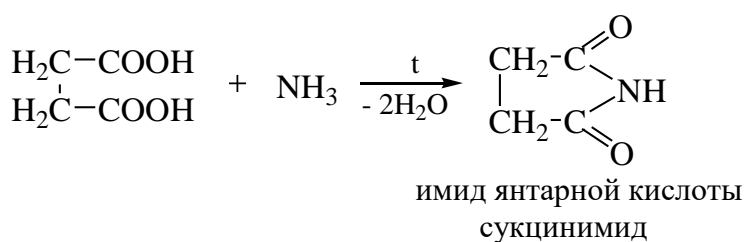
диэтиловый эфир малоновой кислоты;
малоновый эфир

Образующийся анион стабилизирован за счет распределения отрицательного заряда по сопряженной системе аниона.

Синтезы на основе малонового эфира основаны на повышенной кислотности α - водородных атомов и легкости декарбоксилирования малоновой кислоты и ее замещенных.

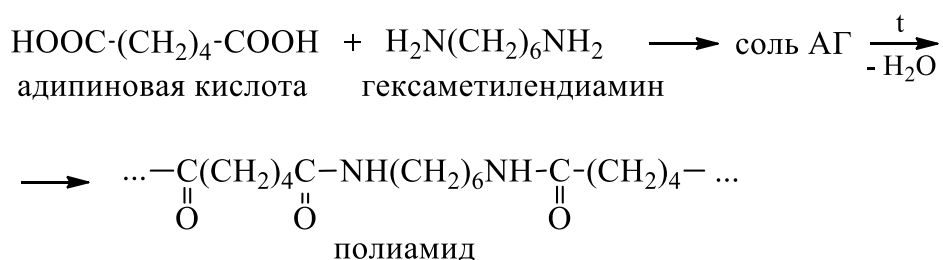


4. Взаимодействие янтарной кислоты с аммиком.



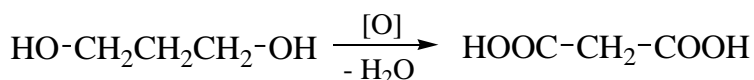
5. Реакции поликонденсации.

Дикарбоновые кислоты с диаминами образуют полиамиды:

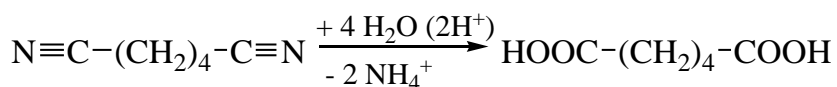


Методы получения дикарбоновых кислот

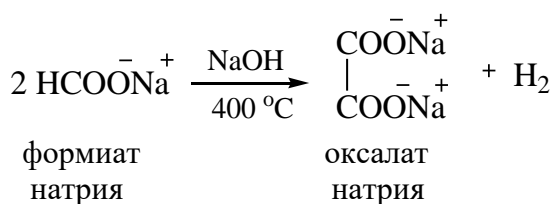
1. Окисление двухатомных спиртов.



2. Гидролиз динитрилов.

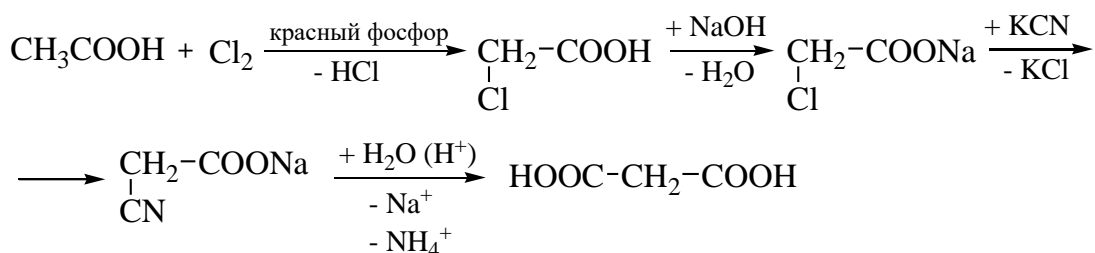


3. Синтез щавелевой кислоты из формиата натрия.



Щавелевая кислота получается в виде ее динатриевой соли, из которой действием минеральной кислоты можно получить кислоту в свободном виде.

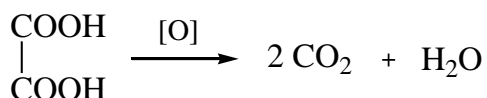
4. Синтез малоновой кислоты.



Обнаружение дикарбоновых кислот

1. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия.

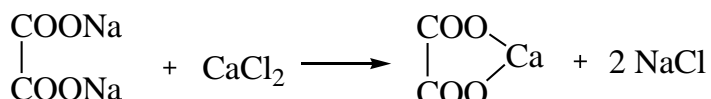
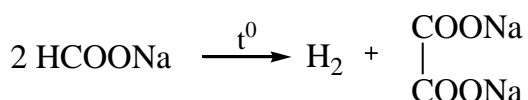
В пробирку помещают несколько кристалликов щавелевой кислоты, добавляют 2 капли 0,1 н. раствора KMnO_4 и 1 каплю 0,2 н. раствора серной кислоты. Отверстие пробирки закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку с баритовой водой. Реакционную смесь нагревают. Розовый раствор KMnO_4 обесцвечивается, а в пробирке с баритовой водой появляется белый осадок карбоната.



На этой реакции окисления щавелевой кислоты основано ее применение в аналитической химии для установления титра перманганата калия.

2. Получение натриевой соли щавелевой кислоты.

В сухую пробирку помещают несколько крупинок муравьинокислого натрия и сильно нагревают на пламени горелки. Расплавленная соль разлагается с выделением водорода. Содержимому пробирки дают остыть, добавляют к плаву 3-4 капли воды и слегка нагревают до появления прозрачного раствора. В пробирку добавляют 1 каплю 0,1 н. раствора хлористого кальция. Образуется белый осадок кальциевой соли щавелевой кислоты, не растворимый в воде.



Галогенкарбоновые кислоты

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	хлорэтановая кислота (хлоруксусная кислота)
CF_3-COOH	трифторэтановая кислота (трифторуксусная кислота)
$\text{Br}-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2,3-дибромпропановая кислота (α,β -дибромпропионовая кислота)

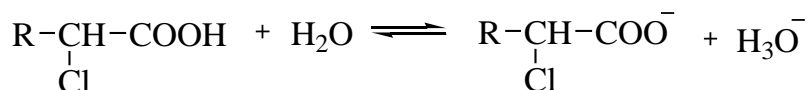
Физические свойства

Галогенкарбоновые кислоты — бесцветные жидкости или кристаллические вещества, растворимые в воде.

Химические свойства

1. Кислотность.

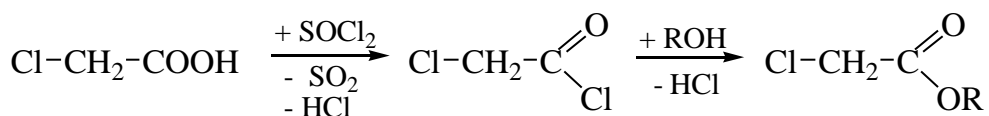
Галогенкарбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем незамещенные кислоты.



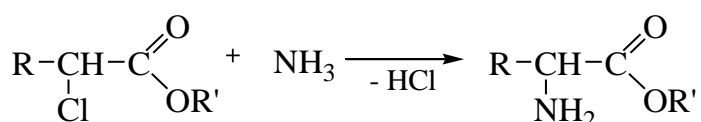
Так, уксусная кислота имеет pK_a 4.76, а хлоруксусная кислота pK_a 2,86. Меньшие величины pK_a кислот при замене атомов водорода в ацильном радикале на атомы галогенов обусловлены электроноакцепторным действием атомов галогенов (отрицательный индукционный (-)I-эффект). Значения констант кислотности зависят от типа галогена, числа атомов галогена и их положения. Наиболее сильной кислотой является трифторуксусная кислота ($pK_a = -0,2$). Индукционный эффект увеличивается в ряду I, Br, Cl, F, и его действие уменьшается с увеличением расстояния от карбоксильной группы.

2. Реакции в карбоксильной группе.

Галогенкарбоновые кислоты образуют все функциональные производные карбоновых кислот.



3. Реакции нуклеофильного замещения атомов галогена.

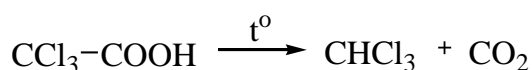


Для β-галогенпроизводных кислот характерны также реакции отщепления, которые могут протекать одновременно с реакцией нуклеофильного замещения:



4. Декарбоксилирование.

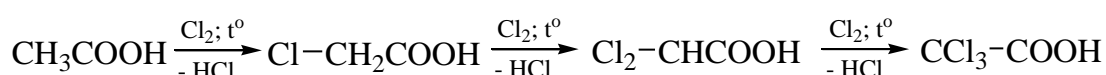
α-Дикарбоновые кислоты и особенно α-тригалогенкарбоновые кислоты при нагревании декарбоксилируются:



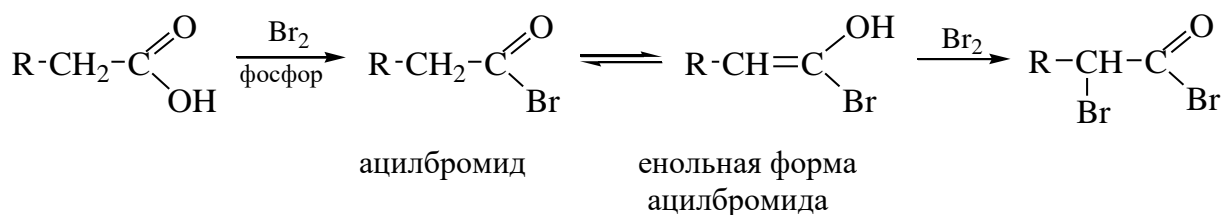
Методы получения

1. Получение α-галогенпроизводных.

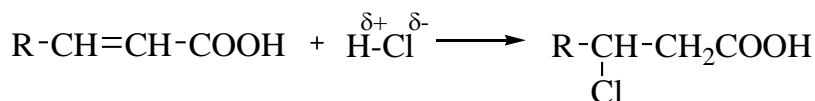
Галогенирование карбоновых кислот галогеном (кроме иодирования).



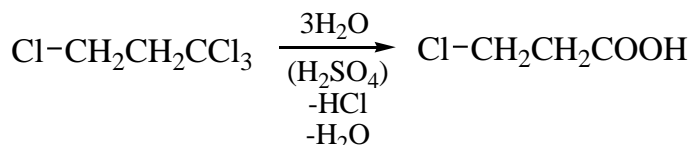
Хлорирование происходит при нагревании и освещении реакционной смеси. Преимущественно в α-положение карбоновые кислоты хлорируются в присутствии PCl_3 . Бромирование карбоновых кислот идет в присутствии красного фосфора.



2. β-Галогенпроизводные карбоновых кислот получают из α,β-ненасыщенных карбоновых кислот.



3. Специальные методы получения γ-, δ-, ε-галогенкарбоновых кислот.

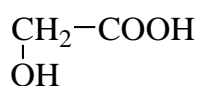


Важнейшие представители

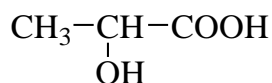
Хлоруксусная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, $T_{\text{пл.}} = 61\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде и в органических растворителях. Хлоруксусная кислота является важнейшим исходным веществом для получения красителей, гербицидов, комплексонов и др.

Трифторуксусная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, $T_{\text{кип.}} = 72,4\text{ }^\circ\text{C}$, на воздухе дымит, при соприкосновении с кожей вызывает раздражение и ожоги. На воздухе она неограниченно смешивается с водой и органическими растворителями. Трифторуксусную кислоту используют в органическом синтезе в качестве растворителя и катализатора.

Гидроксикарбоновые кислоты



2-этаноловая кислота
α-гидроксиуксусная кислота
гликолевая кислота



2-пропаноловая кислота
α-гидроксипропионовая кислота
молочная кислота

Физические свойства

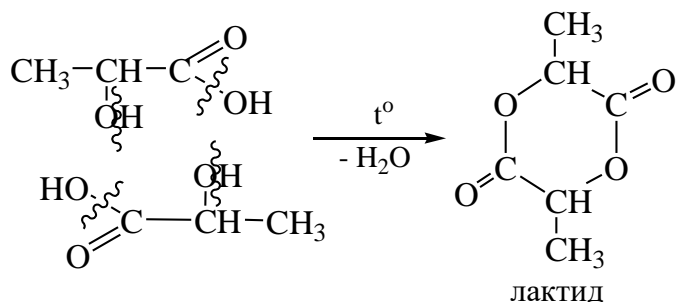
Гидроксикарбоновые кислоты — твердые вещества или густые плохо кристаллизующиеся жидкости. Молекулы всех α-гидроксикарбоновых кислот, кроме гликолевой кислоты, содержат асимметрический атом углерода, т.е. они хиральны. Энантиомеры оптически активны, их удельное вращение равно по величине, но противоположно по знаку. Смесь равных количеств энантиомеров оптически неактивна (рацемическая смесь).

$$\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{R}'\text{OH}} \text{R}-\underset{\text{OR}'}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow[-\text{SO}_2, -\text{HCl}]{\text{SOCl}_2} \text{R}-\underset{\text{OR}'}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$$

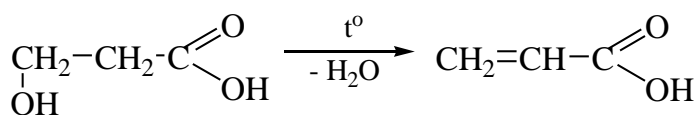
64

Отношение к нагреванию:

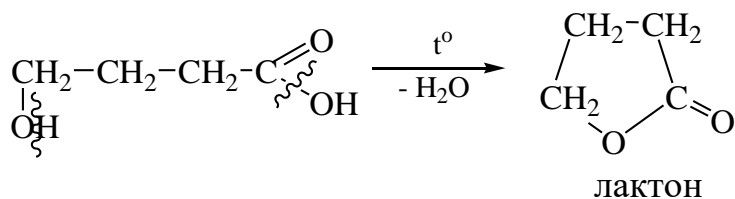
а) α-гидроксикислоты.



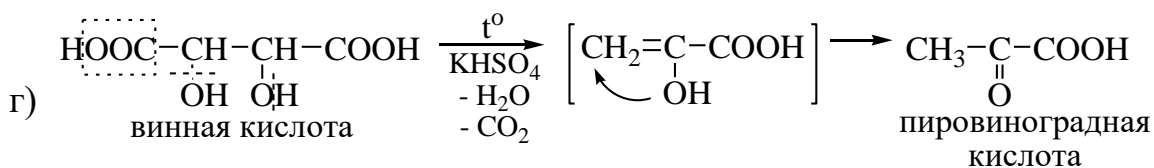
б) β-гидроксикислоты.



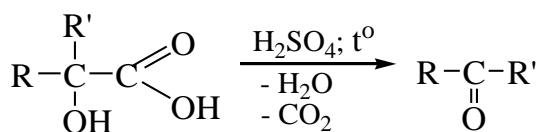
в) γ-гидроксикислоты.



В щелочной среде лактоны гидролизуются с образованием соответствующих гидроксикислот.

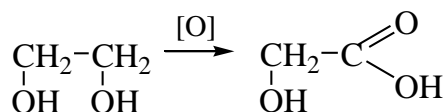


д) α-Гидроксикислоты при нагревании в растворе концентрированной кислоты превращаются в альдегиды или кетоны.

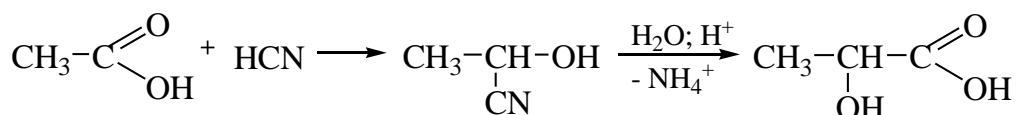


Методы получения гидроксикислот

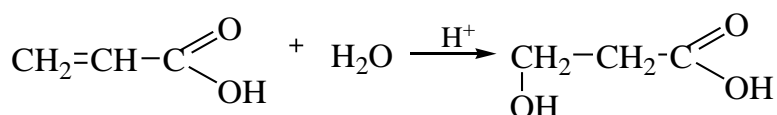
1. Осторожное окисление гликолей.



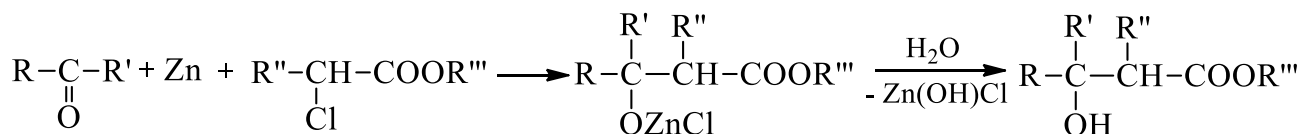
2. Циангидриновый синтез.



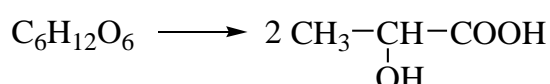
3. Гидратация ненасыщенных кислот.



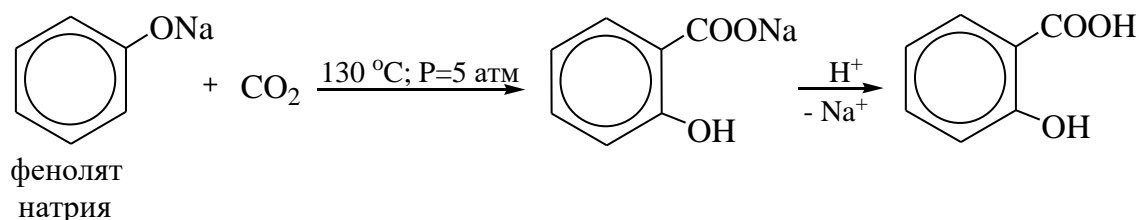
4. Синтез Реформатского.



5. Синтез молочной кислоты брожением сахаров под действием молочнокислых бактерий.



6. Синтез салициловой кислоты (реакция Кольбе).



Важнейшие представители

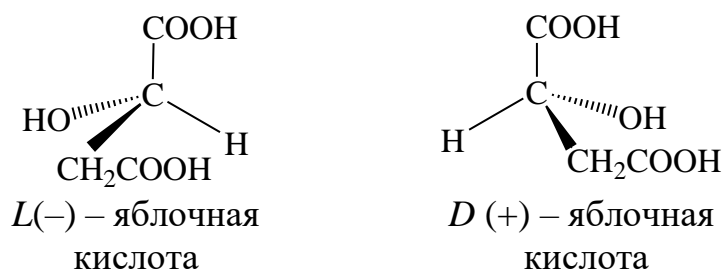
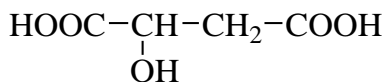
Гликолевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, $T_{\text{пл.}} = 80^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде. Гликолевая кислота найдена в свекольном соке, незрелом винограде.

Молочная кислота — вязкая жидкость, $T_{пл.} = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Молочная кислота существует в трех формах: две оптически активные (энантиомеры) и оптически неактивная рацемическая смесь. Определена абсолютная конфигурация правовращающей и левовращающей молочных кислот: левовращающая принадлежит к *D*-ряду (*R*-конфигурация), правовращающая — к *L*-ряду (*S*-конфигурация):



Молочная кислота образуется в процессе молочнокислого брожения углеводов, содержится в квашеной капусте, в кислом молоке, соленых огурцах. Молочную кислоту используют в пищевой и кожевенной промышленности, в крашении тканей.

Яблочная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде. Известны два энантиомера яблочной кислоты и оптически неактивная рацемическая смесь.



L(–) – яблочная кислота имеет $T_{пл.} = 99-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ее получают из природных продуктов (она содержится в незрелых яблоках, ягодах рябины) или разделением (\pm) яблочной кислоты на энантиомеры.

D(+) – яблочная кислота имеет $T_{пл.} = 99-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ее получают из (\pm) яблочной кислоты или восстановлением (+) – винной кислоты иодоводородом.

(\pm) Яблочная кислота плавится при $129-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ее получают гидролизом хлор- или бромантарных кислот, а также присоединением воды к малеиновой кислоте.

Яблочную кислоту используют в медицине, органическом синтезе.

$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	<p><i>Винные кислоты</i> — это бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде.</p>
---	---

Их молекулы содержат два асимметрических атомов углерода. Известны два оптически активных изомера (+) и (–), оптически неактивная рацемическая (±) – винная кислота и оптически неактивная мезовинная кислота.

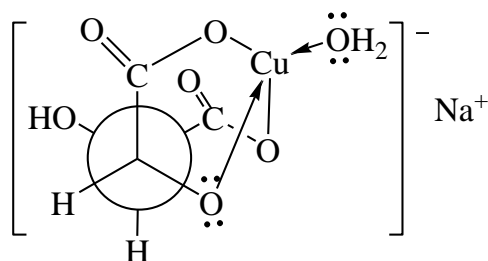
R, *R*(+) – винная кислота, $T_{пл.}$ 170 °С. Ее получают из кислой калиевой соли, которая образуется и накапливается в производстве вина.

S, *S*(–) – винная кислота, $T_{пл.}$ 170 °С. Ее получают из (±) винной кислоты разделением на оптические изомеры.

(±) – Винная кислота (виноградная кислота), $T_{пл.}$ 205 °С. Ее получают окислением фумаровой кислоты перманганатом калия.

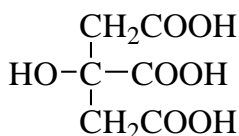
Мезовинная кислота (*R*, *S* – винная кислота), $T_{пл.}$ 140 °С. Ее получают окислением малеиновой кислоты перманганатом калия.

Соли винной кислоты называются тартратами. Калий-натрийтартрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (сегнетова соль) обладает пьезоэлектрическими свойствами. Винная кислота с ионами тяжелых металлов образует внутрикомплексное соединение.



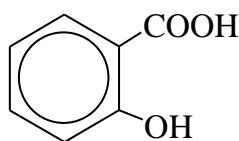
натрий-медьтартрат

(составная часть раствора Фелинга)



Лимонная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. Безводная кислота имеет $T_{пл.}$ 153 °С. Лимонную кислоту в промышленности получают ферментативной обработкой растворов глюкозы.

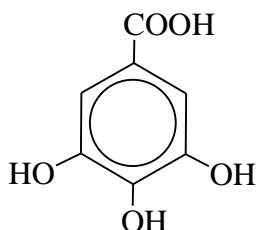
Лимонную кислоту применяют в пищевой промышленности и фармакологии.



Салициловая кислота — это бесцветное кристаллическое вещество, $T_{пл.}$ 220 °С, хорошо растворимое в горячей воде, легко возгоняется.

Салициловую кислоту и ее производные используют в медицине

(например, ацетилсалициловая кислота – аспирин, метиловый эфир салициловой кислоты –противоревматическое средство).



Галловая кислота (3,4,5 – тригидроксибензойная кислота).

Галловая кислота - бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, легко окисляется.

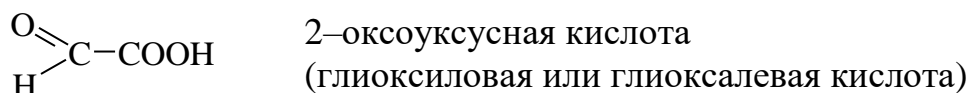
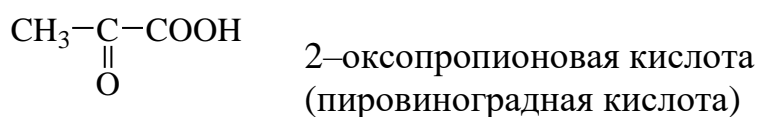
Галловая кислота содержится в природных объектах (дубильных веществах, таннине). Водные растворы дубильных веществ используют для дубления кож.

Под их действием белок свертывается (денатурация), кожа становится водонепроницаемой. Дубильные вещества содержатся в листьях чая, в дубовой коре. Главной составной частью дубильных веществ являются танины. Танины-это глюкоза, ацилированная остатками *мета*-дигалловой кислоты. Галловую кислоту используют в медицине, для синтеза красителей.

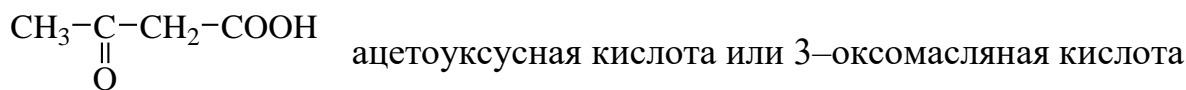
Альдегидо – и кетокарбоновые кислоты (оксокислоты)

Классификация оксокислот:

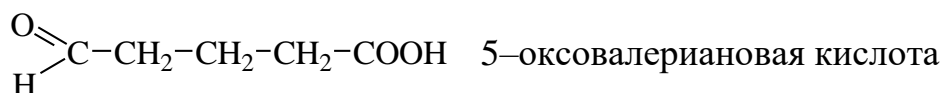
1. α - Оксокислоты.



2. β - Оксокислоты.



3. γ - и δ - Оксокислоты.



Физические свойства

α - Оксокислоты — бесцветные вещества, растворимые в воде.

β - Оксокислоты — бесцветные, термически неустойчивые соединения.

Химические свойства

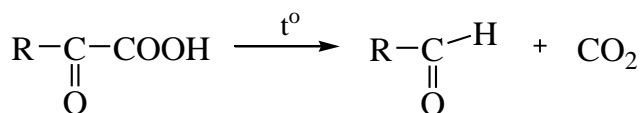
I. α - Оксокислоты.

Для α - оксокислот характерны все реакции карбоновых кислот и карбонильных соединений. α - Оксокислоты являются более сильными кислотами, чем α - гидроксикислоты. Высокая реакционная способность кислот обусловлена взаимным индукционным влиянием карбоксильной и

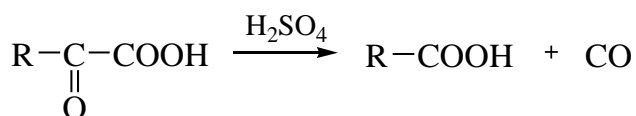
карбонильной групп. α - Оксокислоты легко реагируют с нуклеофильными реагентами по карбонильной группе.

Особенности химического поведения:

1) Отношение к нагреванию:



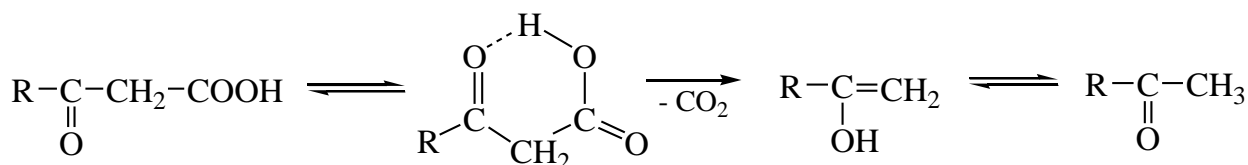
2) Декарбонилирование.



II. β - Оксокислоты и их соли.

Декарбоксилирование.

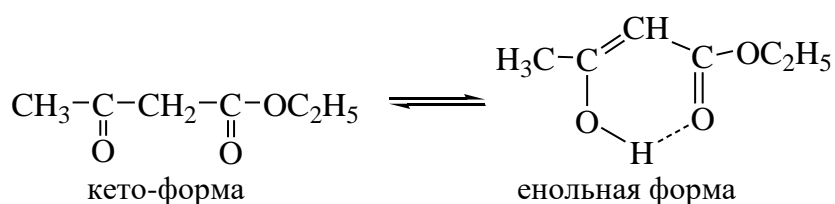
Кислоты декарбоксилируются быстрее их солей. Декарбоксилированию способствует образование внутримолекулярной водородной связи.



III. Сложные эфиры β - оксокислот

Сложные эфиры представляют собой смесь двух таутомерных форм: енольной и дикарбонильной. Химические свойства эфиров аналогичны свойствам дикетонов. Эфиры β - оксокислот более слабые кислоты, чем β - дикетоны.

Пример: этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (ацетоуксусный эфир).



Стабилизация енольной формы происходит за счет наличия π - сопряженной системы и водородных связей. В водном растворе ацетоуксусного

эфира содержится 0,8 % енола, в спиртовом – 8,7 %, неразбавленное вещество содержит около 7 % енола.

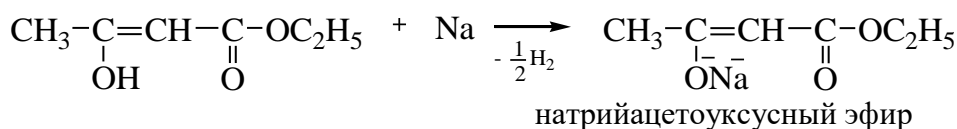
Доказательством существования енольной формы являются следующие химические реакции:

1. обесцвечивание бромной воды – реакция брома по двойной углерод-углерод связи;
 2. взаимодействие с мет. Na – реакция мет. Na с гидроксильной группой;
 3. фиолетовое окрашивание с FeCl_3 – реакция на енольную группировку
- $$\begin{array}{c} \text{—C=} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

Обе формы ацетоуксусного эфира имеют разные свойства.

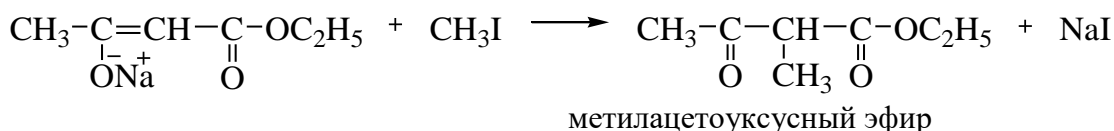
1. Реакции енольной формы:

а) взаимодействие с Na:



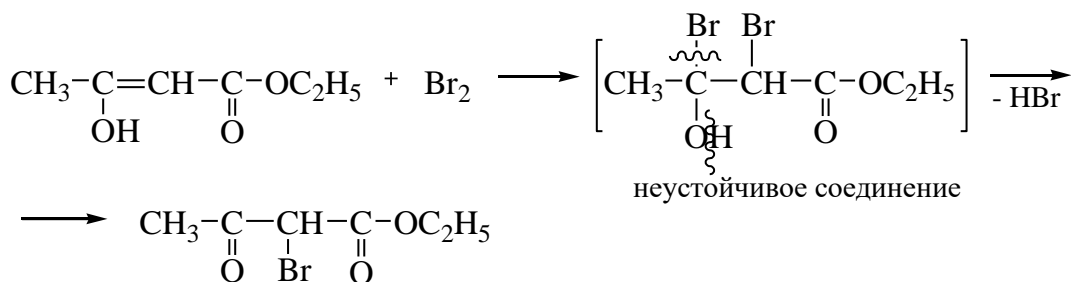
б) алкилирование и ацилирование:

Соли эфиров β - оксокислот легко алкилируются и ацилируются:



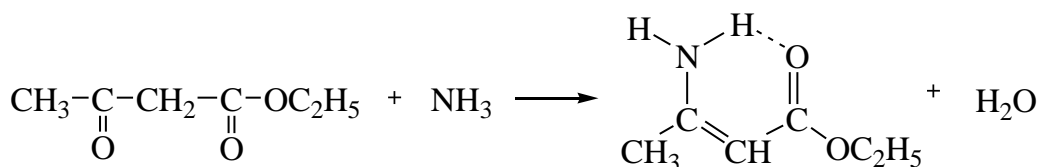
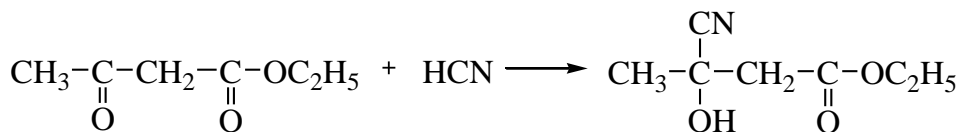
C – алкилпроизводные ацетоуксусного эфира, а также эфиров других β - кетокислот являются исходными веществами для получения кетонов и карбоновых кислот.

в) взаимодействие с бромом:

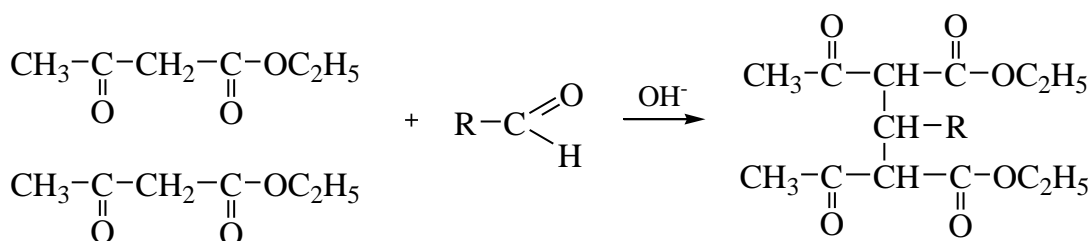


2. Реакции кето-формы:

а) реакции с нуклеофильными реагентами:

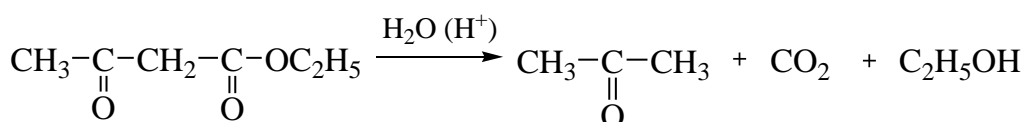


б) конденсация с альдегидами;

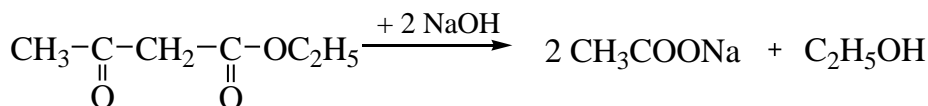


3. Расщепление ацетоуксусного эфира:

а) кетонное расщепление (в слабокислой или слабощелочной среде);



б) кислотное расщепление (в сильнощелочной среде);



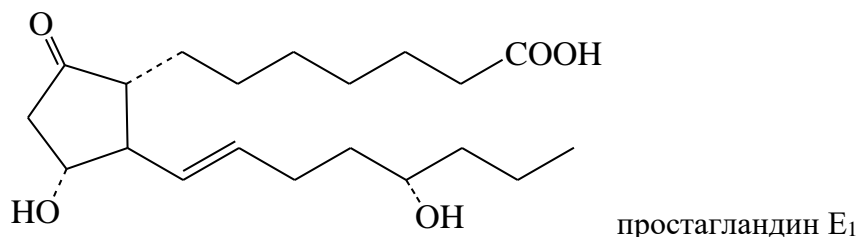
Важнейшие представители

Глиоксиловая кислота – твердое вещество с $T_{\text{пл.}} 98^\circ\text{C}$. Ее используют в органическом синтезе.

Пировиноградная кислота – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип.}} 165^\circ\text{C}$ (с частичным разложением). Растворяется в воде. Пировиноградная кислота содержится во всех тканях организма. Она участвует в различных биохимических процессах. Ее обнаруживают в процессах молочнокислого и спиртового брожения, в биосинтезе аминокислот.

Ацетоуксусный эфир – бесцветная жидкость с приятным запахом, $T_{\text{кип.}} 181\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе для получения лекарственных веществ, красителей и производных пиридина.

Простагландины – природные вещества с очень высокой биологической активностью. Они представляют собой ненасыщенные гидроксикетокислоты или гидроксикислоты с 20 углеродными атомами, содержащие в молекуле цикlopentanовый цикл.

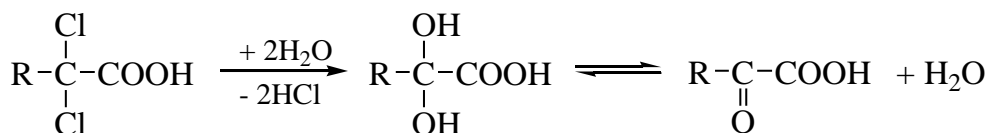


Организм непосредственно синтезирует простагландины во всех местах, где они необходимы как биорегуляторы. По эффективности действия простагландины принадлежат к наиболее активным биогенным веществам.

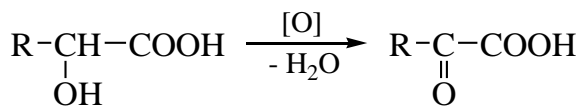
Методы получения оксокислот

1. α - Оксокислоты получают тремя основными методами:

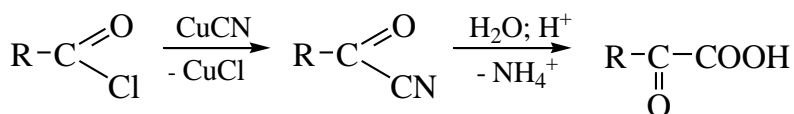
а) гидролиз α, α -дигалогенкарбоновых кислот:



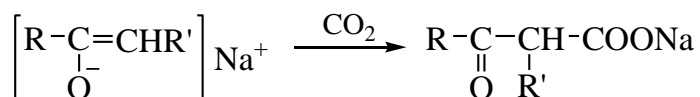
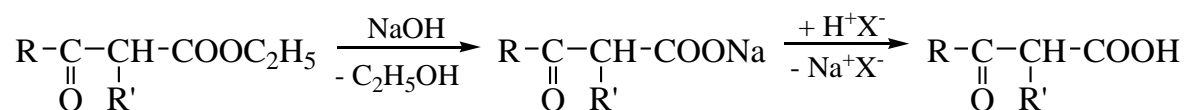
б) окисление α -гидроксикислот:



в) реакция ацилгалогенидов с цианидами и последующий гидролиз α - оксонитрилов:



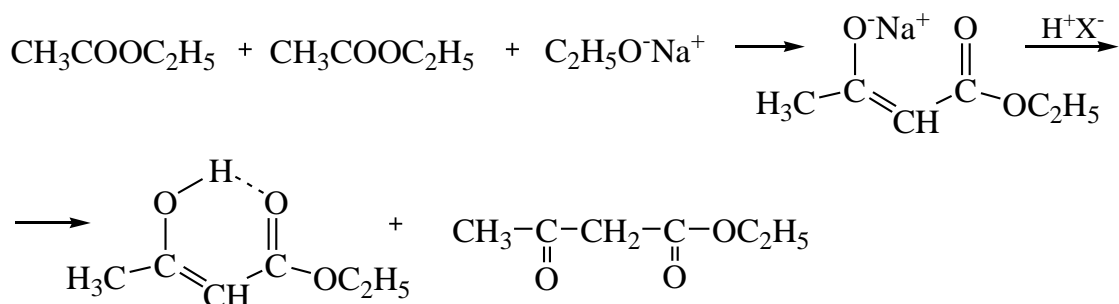
2. β-Оксокислоты получают гидролизом их сложных эфиров или карбоксилированием енолятов.



β -Оксокислоты и их соли нестабильны, легко декарбоксилируются. Обычно используют их сложные эфиры.

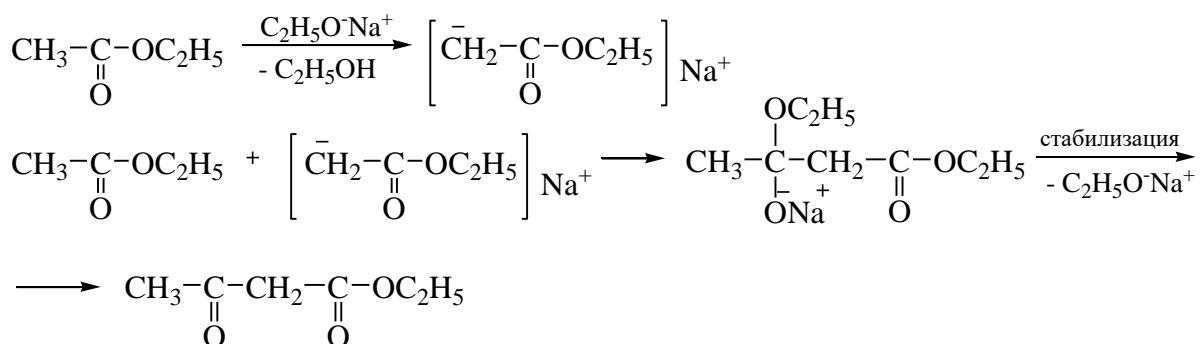
3. Эфиры β -оксокислот – синтез ацетоуксусного эфира.

а) сложноэфирная конденсация:

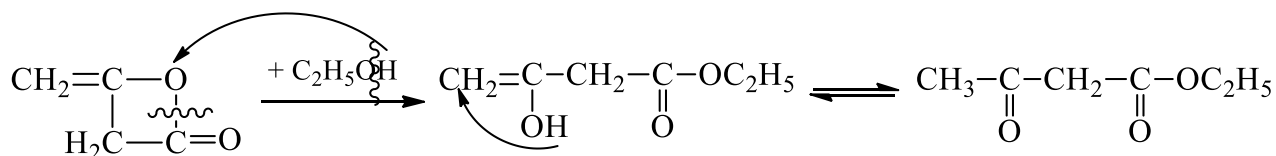


В результате образуется ацетоуксусный эфир в виде таутомерной смеси енольной и дикарбонильной форм.

Механизм реакции:



б) Синтез ацетоуксусного эфира из дикетена.

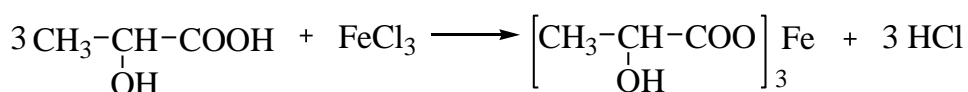


Обнаружение окси- и оксокислот

1. Качественная реакция α-оксикислот с хлорным железом.

В две пробирки вводят по 1 капле 0,1 н. раствора хлорного железа и добавляют по 2 капли раствора фенола. Растворы окрашиваются в фиолетовый цвет. В одну пробирку добавляют 2 капли молочной кислоты, а в другую – столько же капель уксусной кислоты. В пробирке с молочной кислотой появляется зелено-желтое окрашивание, а в пробирке с уксусной кислотой цвет раствора не изменяется.

Реакция основывается на изменении цвета раствора комплекса фенолята железа, т.к. α – оксикислоты вытесняют фенол из комплексного фенолята и фиолетовая окраска переходит в желтую из-за образования лактата железа:



2. Получение реактива Фелинга.

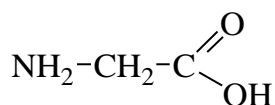
В пробирку помещают 2 капли 2 н. раствора сернокислой меди и 2 капли 2 н. раствора NaOH. К выпавшему голубому осадку гидроокиси меди (II) добавляют раствор средней соли винной кислоты – сегнетовой соли. Голубой осадок растворяется и образуется раствор ярко-синего цвета, содержащий комплексный ион меди. Полученный щелочной раствор комплексного медного производного сегнетовой соли известен под названием жидкости Фелинга (раствор CuSO_4 и $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в растворе NaOH) обладает окислительными свойствами. Реактив Фелинга применяется для открытия и определения восстановителей, например, альдегидов и сахаров.

Обнаружение ацетоуксусного эфира

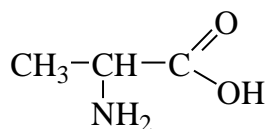
Реакции основаны на равновесии кето- и енольной форм.

В пробирку вносят 1 каплю ацетоуксусного эфира и 1 каплю раствора хлорного железа. Появляется фиолетовое окрашивание. Прибавляют 1 каплю раствора бромной воды. Фиолетовая окраска мгновенно исчезает. Через доли секунды фиолетовая окраска вновь появляется. Прибавляют еще 1-2 капли бромной воды, окрашивание исчезает.

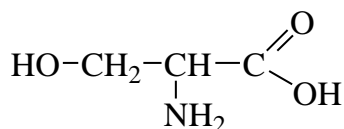
Аминокислоты



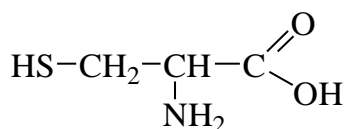
2-аминоэтановая кислота;
α-аминоуксусная кислота;
глицин



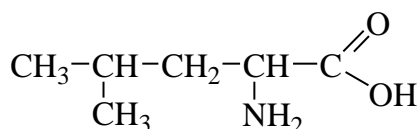
2-аминопропановая кислота;
α-аминопропионовая кислота;
аланин



серин



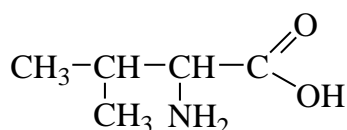
цистеин



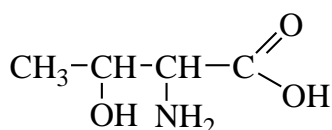
лейцин

Аминокислоты входят в состав белков. В природе встречается более 70 аминокислот, и только 20 из них играют важную роль, в основном это α-аминокислоты. Есть незаменимые аминокислоты, которые не могут быть синтезированы из веществ в живом организме. Эти аминокислоты поступают в организм вместе с пищей.

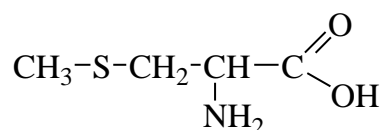
Пример:



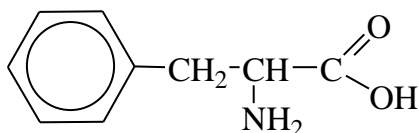
валин



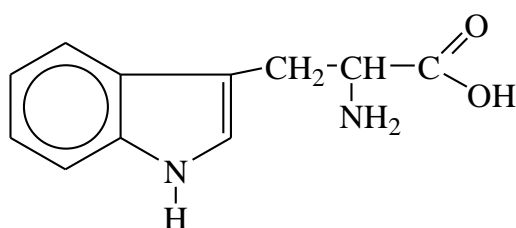
треонин



метионин



фенилаланин



триптофан

Физические свойства

Аминокислоты — твердые вещества, растворяются в воде, не растворимы в органических растворителях. Аминокислоты обладают высокой оптической активностью (исключение — глицин).

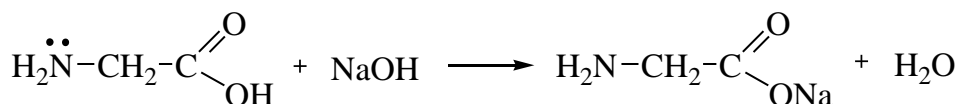
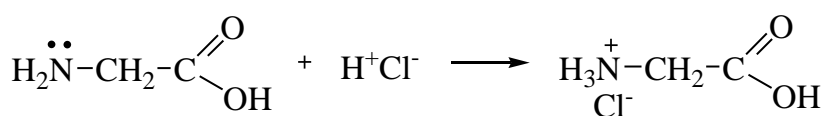
Химические свойства

В аминокислотах функции amino- и карбоксильных групп сохраняют свои свойства. Так, за счет COOH-группы эти соединения проявляют способность к декарбоксилированию, они образуют функциональные производные (сложные эфиры, амиды, галогенангидриды). Amino-группа может алкилироваться, ацилироваться, замещаться на OH-группу и т.д.

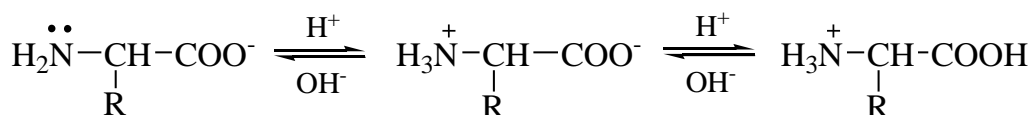
Особенности аминокислот

1. Кислотно-основные свойства.

Аминокислоты — амфотерные соединения. Они проявляют свойства оснований из-за наличия в молекуле amino-группы и свойства карбоновых кислот из-за наличия карбоксильной группы.

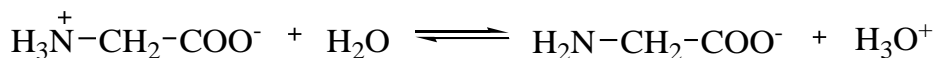


В твердом состоянии аминокислоты существуют в виде биполярных ионов, поэтому они растворяются в воде и являются высокоплавкими соединениями.



Если поместить аминокислоту в среду, обладающую растворяющей способностью, опустить в раствор пару электродов, то в кислой среде аминокислота будет мигрировать к катоду, а в щелочной — к аноду. При некотором значении pH, характерном для данной аминокислоты, она не будет двигаться ни к аноду, ни к катоду. Это значение pH называется изоэлектрической точкой (кислота в этом случае существует в виде биполярного иона). Величина pH при этом редко равна 7, т.к. зависит от кислотности иона алкиламмония, основности карбоксилат-иона. Например,

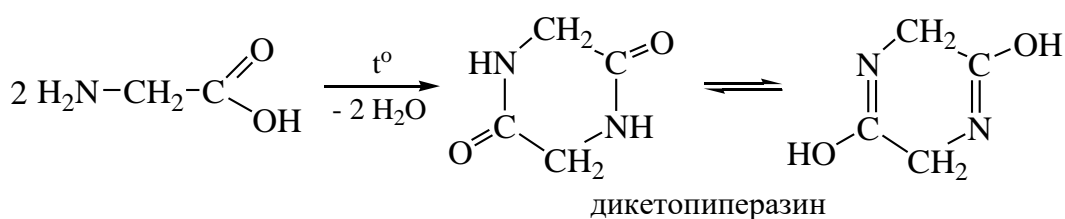
водный раствор глицина будет слабокислым, т.к. кислотность $-\text{NH}_3^+$ -группы больше, чем основность $-\text{COO}^-$ -группы (изоэлектрическая точка для глицина равна 6).



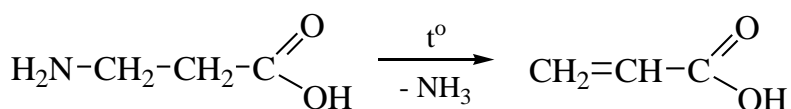
При пропускании постоянного электрического тока через раствор смеси нескольких аминокислот, каждая из них будет двигаться к катоду или аноду со скоростью, зависящей от природы аминокислоты и pH-среды. На этом основан метод разделения и анализа смесей аминокислот. Он называется электрофорезом.

2. Аминокислоты по-разному относятся к нагреванию в зависимости от положения в молекуле amino-группы.

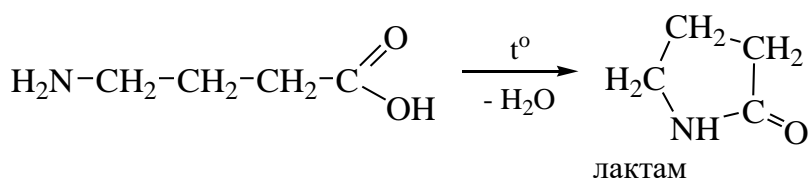
а) α -аминокислоты:



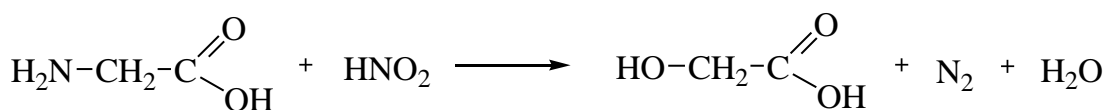
б) β -аминокислоты:



в) γ -аминокислоты:

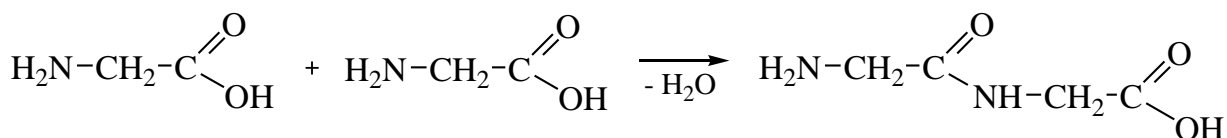
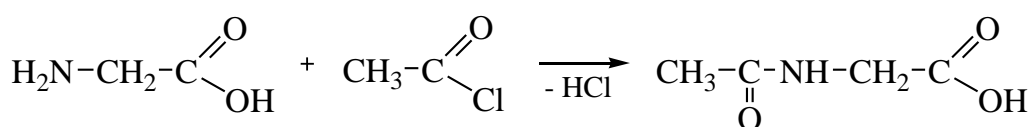


3. Действие азотистой кислоты.

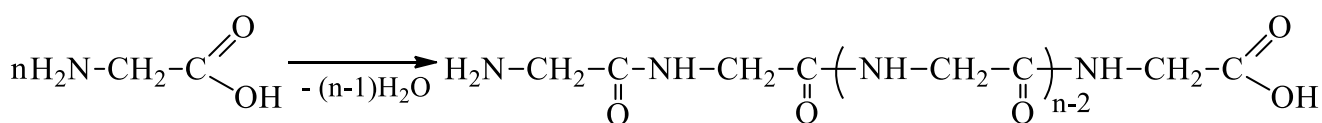


Реакция характерна для первичной amino-группы.

4. Ацилирование амино-группы.

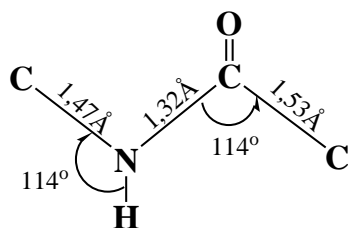


5. Реакции поликонденсации.



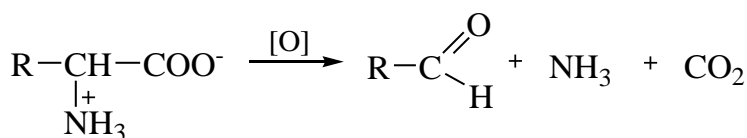
$-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ Данная связь называется *пептидной* или *амидной* связью.

Строение пептидной связи:



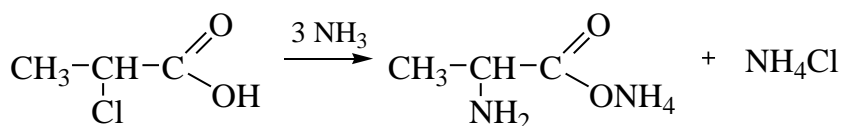
6. Действие окислителей.

α -Аминокислоты окисляются сильными окислителями, при этом выделяются NH_3 , CO_2 и образуется альдегид, который далее окисляется до карбоновой кислоты.

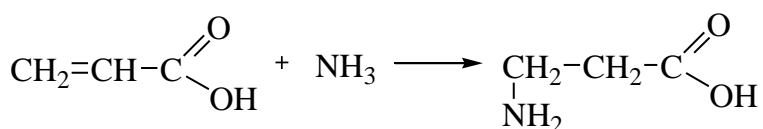


Методы получения аминокислот

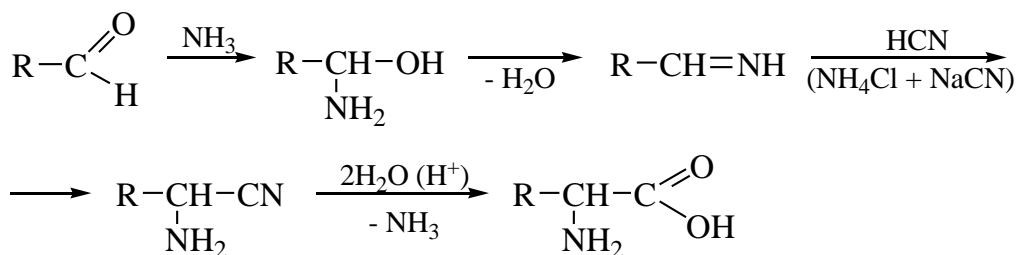
1. Аминирование α -галогензамещенных карбоновых кислот.



2. Из ненасыщенных кислот.

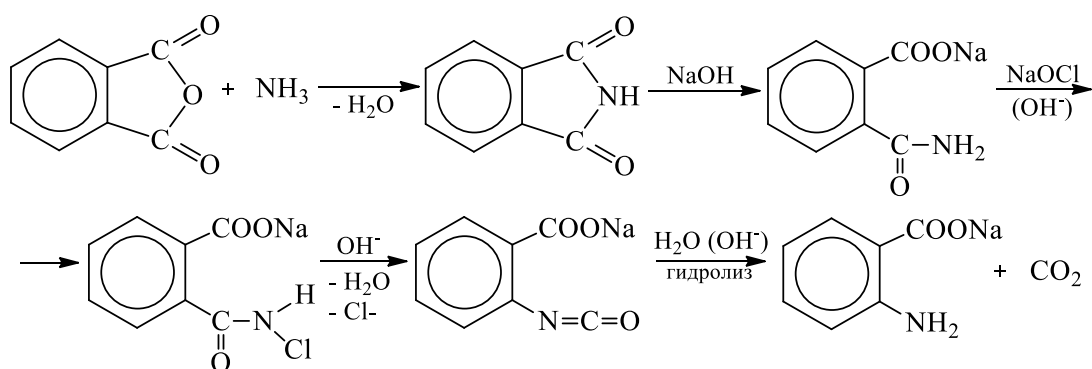


3. Из карбонильных соединений (метод Зелинского).



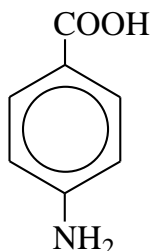
4. Гидролиз белков.

5. Синтез антраниловой кислоты.

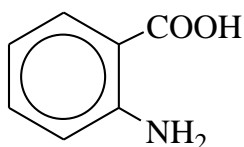


Важнейшие представители:

α -Аминокислоты являются основными элементами строения белков. Часть аминокислот живой организм синтезирует сам, а часть должен принимать с пищей.

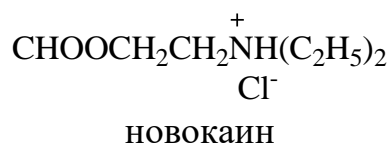
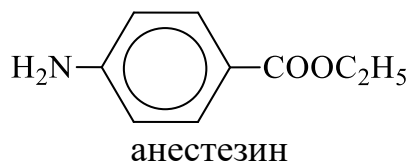


p-Аминобензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, мало растворимое в воде. *p*-Аминобензойная кислота является витамином, обеспечивающим нормальный обмен веществ.



Антраниловая кислота (*o*-аминобензойная кислота) применяется в аналитической химии, так как с ионами многих металлов она образует нерастворимые комплексы. Сложные эфиры кислоты применяются в парфюмерии.

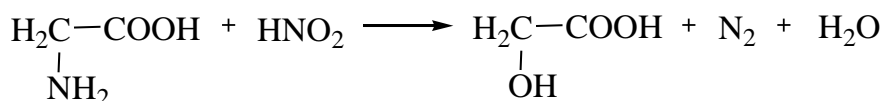
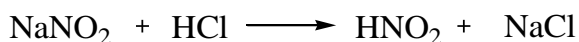
Сложные эфиры п-аминобензойной кислоты проявляют болеутоляющие свойства:



Обнаружение аминокислот

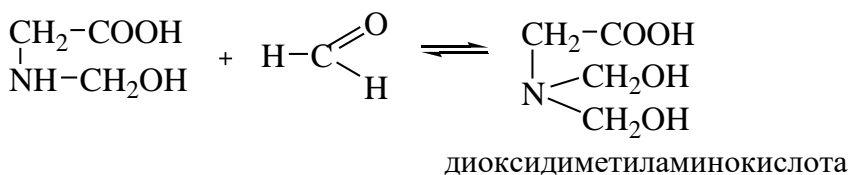
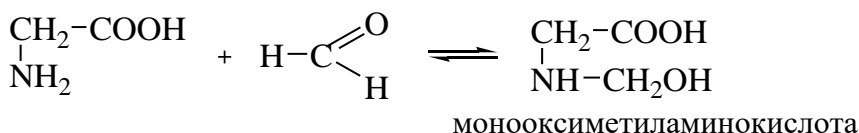
1. Действие азотистой кислоты на аминокислоты.

В пробирку помещают 2 капли 0,2 н. раствора аминоуксусной кислоты, 2 капли 1 н. раствора азотистокислого натрия и 2 капли 2 н. раствора соляной кислоты. При встряхивании содержимого пробирки выделяются пузырьки газа.



2. Действие муравьиного альдегида на аминокислоты.

В пробирку помещают 3 капли 40 %-ного раствора формальдегида и 1 каплю индикатора метилового красного. Из-за дисмутации муравьиного альдегида раствор окрашивается в красный цвет. При помощи пипетки с капиллярным отверстием приливают по каплям раствор щелочи до появления желтой окраски (нейтральная среда на метиловый красный). В отдельную пробирку помещают 3 капли 0,2 н. раствора аминоуксусной кислоты и приливают к ней содержимое первой пробирки. Тотчас же появляется красное окрашивание.

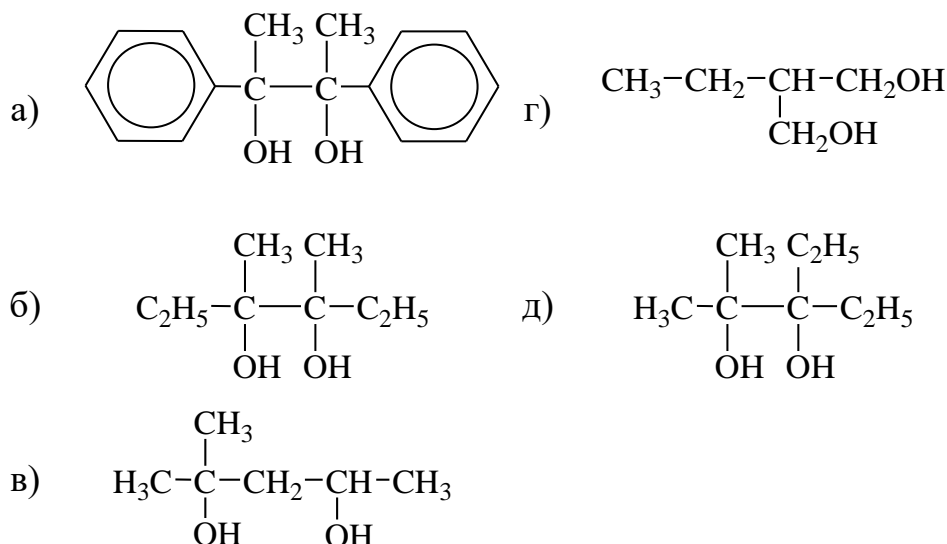


Блокированная муравьиным альдегидом аминогруппа не влияет на карбоксил и раствор аминокислоты приобретает кислую реакцию.

Задачи и упражнения

Многоатомные спирты

1. Укажите все стадии возможных методов синтеза следующих соединений из бензола и спиртов C₁-C₄.



2. Опишите химические методы, которые помогут различить следующие соединения:

- а) этиленгликоль и глицерин;
- б) этиленгликоль и аллиловый спирт;
- в) этиленгликоль и этаноламин
- г) 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол

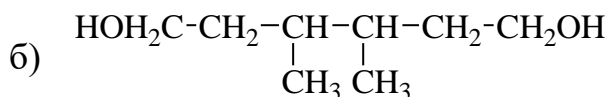
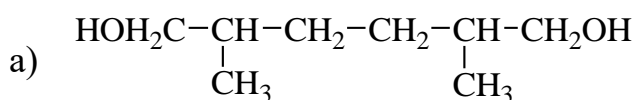
3. Напишите формулы пинаконов, образующихся при действии металлического натрия на следующие кетоны:

- а) ацетон; б) метилэтилкетон; в) дипропилкетон.

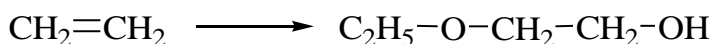
4. Напишите схемы получения:

- а) этиленгликоля из этилена;
- б) глицерина из пропилена;
- в) аллилового спирта из пропилена;
- г) глицерина из ацетилена.

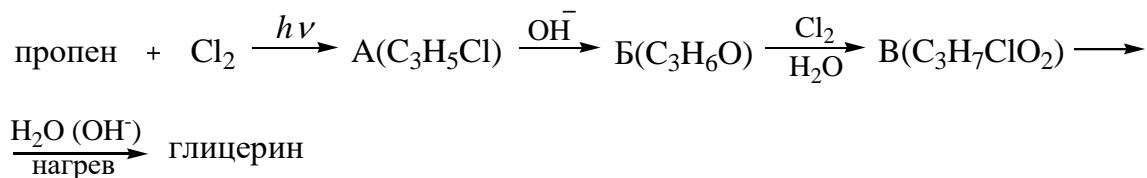
5. Какими реакциями можно отличить следующие изомеры:



6. Предложите схему синтеза:



7. Укажите структуры всех промежуточных продуктов в схеме получения глицерина и механизмы образования этих продуктов:



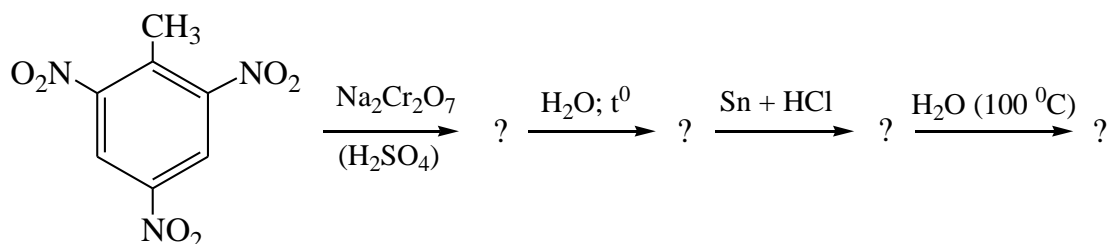
8. При окислении глицерина азотной кислотой получают глицериновую кислоту. Напишите уравнение реакции.

9. Как, исходя из пропилена, можно получить 1,2-пропандиол? Напишите уравнения реакции.

Многоатомные фенолы

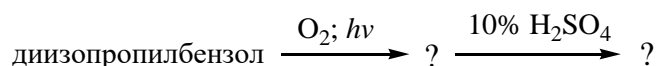
1. Предложите схемы получения пирокатехина, резорцина и гидрохинона, исходя из бензола.

2. Осуществите схему превращений:



Назовите все полученные соединения.

3. Осуществите схему превращений:



Назовите конечный продукт.


4. Какие соединения получаются при окислении пирокатехина, гидрохинона?
5. Напишите схемы реакций флороглюцина, в которых он проявляет себя:
а) как трехатомный фенол; б) как трикарбонильное соединение.
6. Почему при действии гидроксилamina (1 моль) на хинон, а также при действии азотистой кислоты на фенол образуется одно и то же соединение?
7. К суспензии *n*-бензохинона в уксусной кислоте при 16 °С прибавлено 1,1 моля бутадиена. Через 40 часов образовался бесцветный раствор, который нагрели с разбавленной соляной кислотой и получили бесцветные кристаллы. Какое соединение образовалось? Напишите схемы реакций.

Аминоспирты и аминифенолы

1. Из фенола синтезируйте *n*-аминофенол.
2. Из этанола синтезируйте этаноламин.
3. На аминоэтанол подействуйте реагентами:
а) HCl; б) H₂SO₄ (20 °С); в) CH₃I (OH⁻).

Дикарбонильные соединения

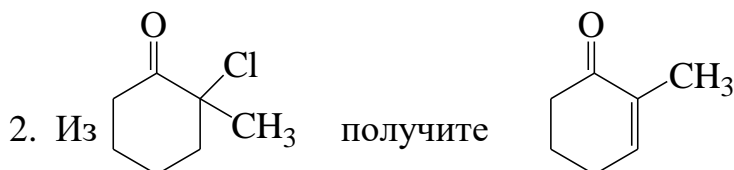
1. Напишите реакции взаимодействия глиоксаля со следующими реагентами:

а) NaHSO₃; б) NH₂OH (1 моль); в) NH₂OH (2 моль); г) H₂N-NH- (1 моль)

2. Из ацетона и неорганических реагентов синтезируйте *трет.*бутилглиоксаль.
3. Из азобензола синтезируйте *орто*-оксибензальдегид.

Галогенкарбонильные соединения

1. Напишите схему реакции бромирования *m*-бромацетофенона бромом в присутствии уксусной кислоты.



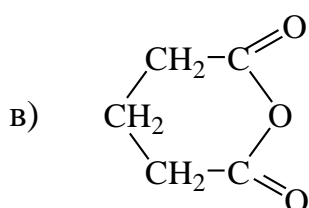
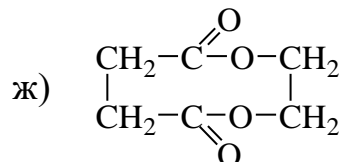
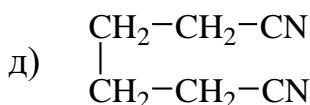
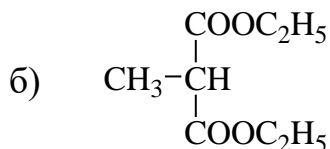
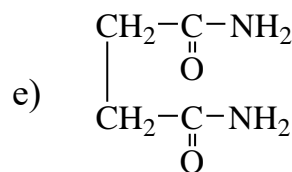
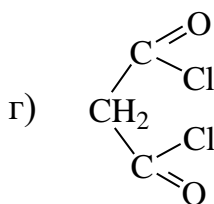
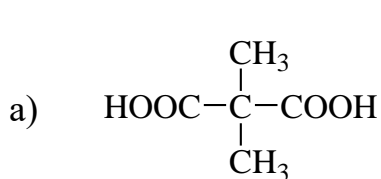
3. Напишите реакции *m*-хлорбензальдегида с реагентами:
 - а) разб. NaOH;
 - б) конц. NaOH;
 - в) ацетальдегид (OH⁻);
 - г) PCl₅

Дикарбоновые кислоты

1. Напишите структурные формулы следующих кислот и их производных:

- | | |
|---|---------------------------------|
| а) щавелевая кислота; | е) α-метилглутаровая кислота; |
| б) метилмалоновая кислота; | ж) оксалат кальция; |
| в) метилянтарная кислота; | з) 2,3-диметилянтарная кислота; |
| г) глутаровая кислота; | и) сукцинимид; |
| д) диэтиловый эфир этилмалоновой кислоты. | |

2. Назовите следующие соединения:



3. Какие двухосновные кислоты получаются при окислении следующих соединений:

- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| а) 1,3-пропандиол; | г) γ -оксимасляная кислота; |
| б) 1,4-бутандиол; | д) 3-метил-1,5-гексадиен; |
| в) 3-метил-1,5-пентандиол; | е) циклогексанон |

4. Из этанола получите:

- а) щавелевую кислоту;
- б) малоновую кислоту;
- в) янтарную кислоту;

Напишите уравнения реакций.

5. Из малонового эфира получите следующие кислоты:

- а) масляную;
- б) валериановую;
- в) метилэтилуксусную;
- г) янтарную;
- д) адипиновую.

6. Расположите уксусную, пропионовую и щавелевую кислоты по понижению кислотности.

7. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлора с малоновой кислотой. Укажите тип расщепления σ -связи.

8. Как действуют на малоновый эфир реагенты:

- а) бром;
- б) этилат натрия;
- в) формальдегид;

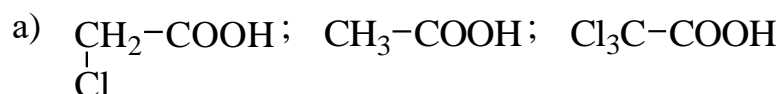
9. Написать реакцию кислотного гидролиза малонового эфира.

10. С помощью каких реакций можно малоновую кислоту превратить в имид янтарной кислоты?

11. Напишите уравнение реакции получения малеинового ангидрида. Почему фумаровая кислота не образует соответствующего ей ангидрида?

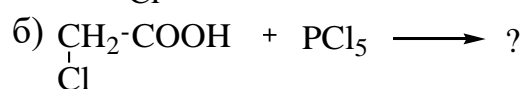
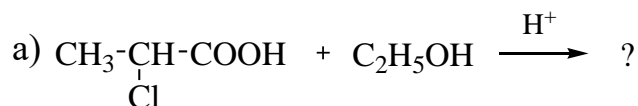
Галогенкарбоновые кислоты

1. Напишите структурные формулы всех монобромвалериановых кислот, имеющих нормальную цепь атомов углерода. Назовите их согласно правилам ИЮПАК.
2. Какие соединения можно получить действием хлора на уксусную кислоту? Каков механизм реакции?
3. Расположите следующие кислоты в ряд по возрастанию их кислотных свойств:

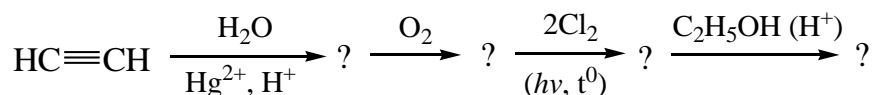


Дайте объяснение.

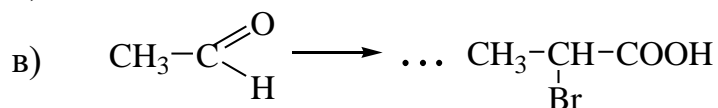
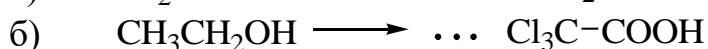
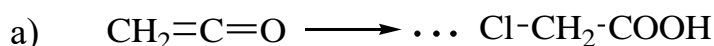
4. Напишите уравнения реакций α -бромпропионовой кислоты с реагентами: H_2O ; KI ; NH_3 ; KCN ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.
5. Какие соединения могут быть получены в результате следующих реакций:



6. Напишите схему превращений:

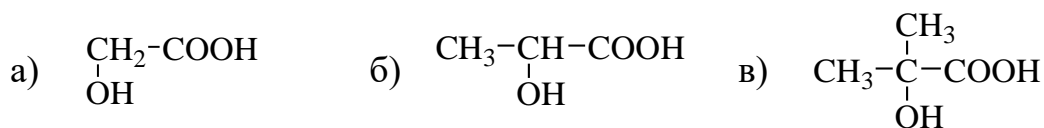


7. Осуществите следующие превращения:



Гидроксикислоты

1. Назовите следующие гидроксикарбоновые кислоты:



Чему равна основность и атомность каждой из этих кислот?

2. Из этанола двумя способами синтезируйте гликолевую кислоту.

3. Получите несколькими способами гликолевую кислоту.

4. Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений:

а) ацетальдегид; б) пропионовый альдегид; в) ацетон; г) глиоксаль

5. Напишите уравнения реакций получения молочной кислоты:

а) из уксусного альдегида; б) из α -хлорпропионовой кислоты;
в) из пировиноградной кислоты.

6. Напишите схемы реакций, характеризующих молочную кислоту как кислоту и как спирт.

7. Напишите схему реакции восстановления винной кислоты в яблочную кислоту. Для этих кислот напишите формулы оптических антиподов.

8. С помощью каких реакций можно различить α -, β - и γ - оксикислоты?

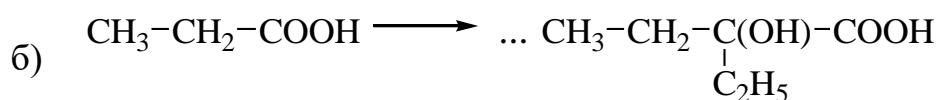
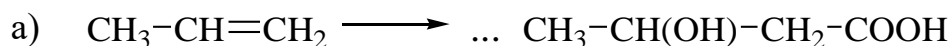
9. Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений:

а) ацетальдегид; б) пропионовый альдегид; в) ацетон; г) глиоксаль.

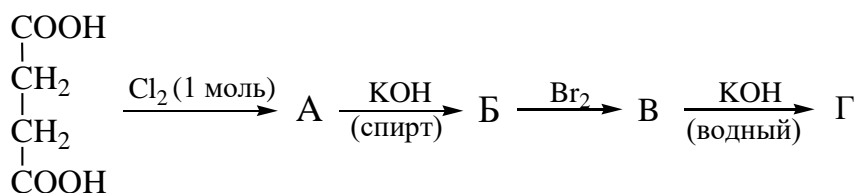
10. Получите β -оксикарбоновые кислоты, исходя из следующих соединений:

а) этиловый эфир хлоруксусной кислоты и изомасляный альдегид;
б) этиловый эфир α -хлорпропионовой кислоты и метилэтилкетон.

11. Осуществите превращения:



12. Напишите формулы всех соединений в приведенной схеме:

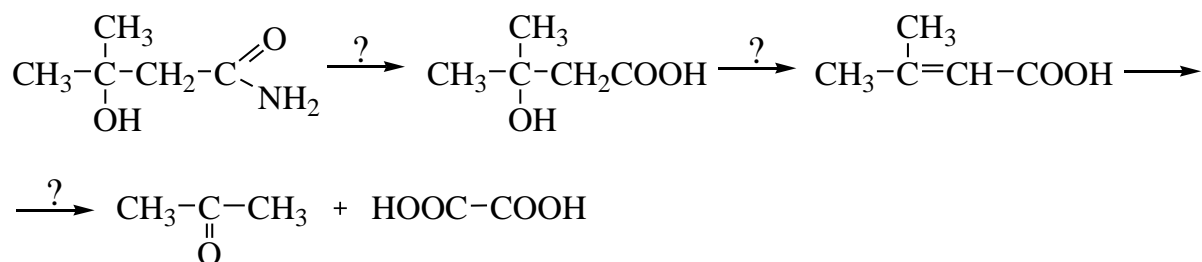


13. Написать уравнения реакций, назвать условия их проведения:

- а) молочная кислота и пропионовый ангидрид;
- б) гликолевая кислота и изопропиловый спирт;
- в) молочная кислота и соляная кислота.

14. Почему α-оксипропионовая кислота является более сильной кислотой, чем пропионовая?

15. Осуществите схему превращений:



15. Для салициловой кислоты напишите схемы реакций:

- а) ацетилирования; б) получения фенилового эфира;
- в) декарбоксилирования.

16. Напишите формулы лимонной и яблочной кислот. Какая из этих кислот имеет оптические изомеры и почему?

17. Получите β - оксимасляную кислоту гидратацией соответствующей непредельной кислоты и по реакции Реформатского. Сравните ее кислотность и кислотность незамещенной масляной кислоты и дайте объяснение.

18. Какие продукты образуются при нагревании α -, β - и γ - оксимасляных кислот? Напишите схемы реакций и назовите полученные продукты.

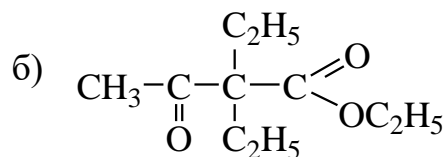
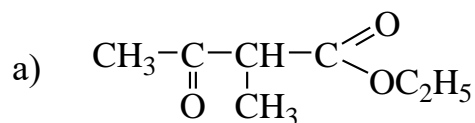
19. В каких условиях можно осуществить декарбоксилирование салициловой и галловой кислот? Напишите схемы реакций.

20. Напишите схемы реакций способов синтеза салициловой кислоты. Получите ее производные: салол и ацетилсалициловую кислоту.

Альдегидо- и кето-кислоты

1. Напишите структурные формулы соединений:
 - а) метилацетоуксусная кислота;
 - б) глиоксиловая кислота;
 - в) 3-оксогептановая кислота;
 - г) ацетондикарбоновая кислота.
2. Назовите следующие соединения:
 - а) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}$
 - б) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{COOH}$
 - в) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
 - г) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$
 - д) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$
3. Из пропионовой кислоты получите пировиноградную кислоту. Напишите схемы реакций пировиноградной кислоты с: а) NaOH; б) этиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 .
4. Напишите схему конденсации по Клайзену для следующих соединений:
 - а) пропилбутират; б) изобутилпропионат.
5. Получите пировиноградную кислоту несколькими способами. Каково ее значение?
6. Какие вещества образуются при нагревании следующих кислот:
 - а) пировиноградной; б) β -кетокaproновой; в) 3-оксoвалериановой.
7. Напишите реакции взаимодействия ацетоуксусного эфира со следующими веществами:
 - а) этилат натрия; б) ацетилхлорид; в) синильная кислота;
 - г) бисульфит натрия; д) аммиак; е) PCl_5 ; ж) бром; з) гидроксилaмин.
8. Получите ацетоуксусный эфир и используйте его для синтеза ацетона.

9. Какие вещества получаются при кислотном и кетоном расщеплении следующих соединений:



10. С помощью ацетоуксусного эфира синтезируйте следующие соединения:

а) масляную кислоту; б) метилэтилуксусную кислоту; в) янтарную кислоту; г) метилизобутилкетон; д) ацетилацетон; е) 3-метилпентанон-2.

11. Напишите уравнения реакции глиоксалевой кислоты со следующими веществами:

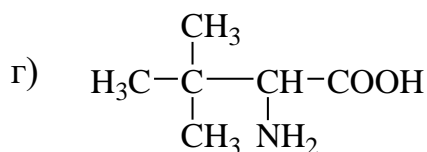
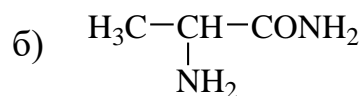
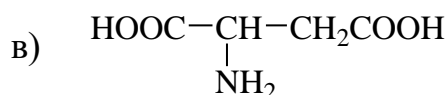
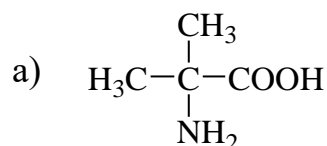
а) аммиачный раствор оксида серебра; б) синильная кислота; в) этиловый спирт (кислотный катализ).

12. Синтезируйте 3-оксобутановую кислоту и приведите 2 – 3 реакции, характеризующие ее как кетон.

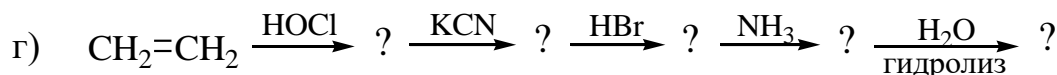
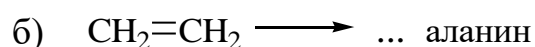
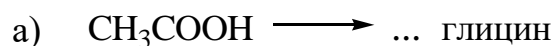
13. Проведите алкилирование натрийацетоуксусного эфира бромистым этилом с последующим кетонным расщеплением.

Аминокислоты

1. Назовите следующие соединения:



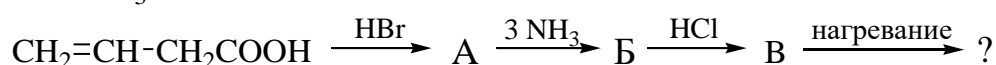
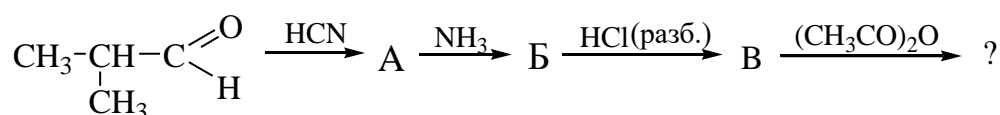
2. Осуществите схемы превращений:



3. Напишите уравнения реакций α -аминопропионовой кислоты со следующими веществами:

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| а) KOH (водный); | г) уксусный ангидрид; |
| б) HCl (кислота); | д) этанол; |
| в) иодистый метил; | е) азотистая кислота |

4. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



5. Как действует азотистая кислота на гликокол и его этиловый эфир? Что получится при нагревании продуктов реакции?
6. Напишите схемы реакций α - аланина с: а) водным раствором щелочи; б) соляной кислотой; в) гидратом оксида меди; г) азотистой кислотой.
7. Какие свойства проявляют эфиры аминокислот: нейтральные, кислотные или основные? Напишите уравнения реакций, характеризующие эти свойства у этилового эфира глицина?
8. Напишите структурные формулы и назовите дипептиды, которые могут быть получены из следующих аминокислот: а) глицина и лейцина; б) аланина и валина; в) аланина и аланина.
8. В чем заключается амфотерность аминокислот? Напишите схемы реакций: а) глицина с HBr; б) пролина с NaOH; в) валина с HNO₂.
9. Получите двумя способами валин. Напишите схемы реакций валина по карбоксильной группе.
10. Получите лейцин двумя способами. Какие вещества образуются: а) при его нагревании; б) при взаимодействии с соляной кислотой; в) при взаимодействии с гидроксидом натрия?
11. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ: а) акриловая кислота и аммиак; б) кротоновая кислота и диэтиламин; в) молочная кислота и метиламин; г) масляная кислота и этиламин.

Отметьте возможность цис- и транс- изомерии и оптических изомеров у исходных и конечных веществ.

12. Напишите оптические изомеры α - аланина и валина. С чем связано явление оптической изомерии?
13. Объясните, почему в водной среде в присутствии минеральных кислот аминокислоты перемещаются к катоду, а в щелочной – к аноду? Что называется изоэлектрической точкой?
14. Напишите схемы превращения аланина в дикетопиперазин и в соответствующий дипептид. Какой реакцией обнаруживают пептидную связь?

Моносахариды

1. Напишите схему образования альдогексозы из муравьиного альдегида (синтез А.М. Бутлерова). Почему при этом образуется смесь стереомерных альдогексоз?
2. Какие реакции глюкозы доказывают, что в ее молекуле имеются пять гидроксильных групп и одна альдегидная группа?
3. Напишите схему синтеза альдогексоз из *L* – арабинозы оксинитрильным методом. Сколько альдоз получается?
4. Напишите схему таутомерного равновесия в растворе *D* – глюкозы. В чем заключается явление мутаротации?
5. Напишите структурные формулы, назовите основные продукты реакции *D*(+) – галактозы со следующими реагентами (во всех ли случаях будут наблюдаться реакции?):

а) гидроксиламином;	е) уксусным ангидридом;
б) фенилгидразином;	ж) CH_3OH (HCl);
в) бромной водой;	з) CH_3OH (HCl), затем $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$;
г) HNO_3 ;	и) H_2 (Ni);
д) HIO_4 ;	к) окисление (окислитель CuO)
6. Напишите реакции взаимодействия *D* – глюкозы с CH_3I ; CH_3OH в кислой среде; HCN.
7. На глюкозу подействуйте: а) метанолом в присутствии хлористого водорода; б) боргидридом натрия; в) уксусным ангидридом.
8. Что получается при действии щелочи на глюкозу?

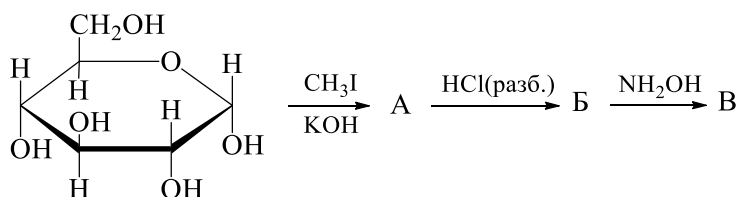
9. Осуществите схему превращения *D* – фруктозы в *D* – глюкозу.

10. Из альдопентозы получить альдогексозу.

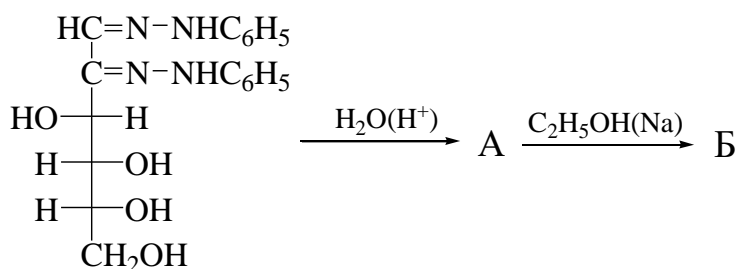
11. Из гексозы получить пентозу.

12. Из глюкозы получить фруктозу.

13. Написать схему превращений:



14. Написать схему превращений:



15. Какие виды изомерии характерны для моносахаридов?
Приведите примеры.

16. Напишите схемы реакций *D* – галактозы с: а) бромной водой;
б) азотной кислотой; в) фенилгидразином.

17. Напишите схемы реакций восстановления:
а) ксилозы; б) глюкозы до соответствующих спиртов.

18. На глюкозу подействуйте: а) метанолом в присутствии хлористого водорода; б) боргидридом натрия; в) уксусным ангидридом.

19. Напишите схемы образования пиранозной и фуранозной α - и β - форм *D* – глюкозы. Укажите полуацетальный гидроксил.

Список литературы

1. Шабаров, Ю.С. Органическая химия. учебник/ Ю.С. Шабаров. - СПб: Лань. 2011. - 848 с.
2. Березин, Б.Д. Органическая химия/ Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. М.: Юрайт, 2012. - 768 с.
3. Травень, В.Ф. Органическая химия: учебник. ВЗТ./ В.Ф. Травень. - М.: Бином, 2013.
4. Реутов, О.А. Органическая химия/ О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин.- М.: МГУ, 1999. - Т. 1. - 608 с.
5. Реутов, О.А. Органическая химия/ О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин.- М.: МГУ, 1999. - Т. 2. - 624 с.
6. Грандберг, И.И. Органическая химия/ И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. М.: Юрайт, 2012. – 958 с.
7. Реутов, О.А. Органическая химия/ О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. - Т. 3. - 544 с.
8. Реутов, О.А. Органическая химия/ О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. - Т. 4. - 726 с.
9. Петров, А.А. Органическая химия: учебник для вузов/ А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. - СПб: Иван Федоров, 2003. - 618 с.
10. Белобородов, В.Л. Органическая химия/ В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина. - М.: Дрофа, 2002- Т. 1. - 640 с.

Оглавление

Введение.....	3
Многоатомные спирты.....	4
I. Двухатомные спирты диолы.....	4
II. Трехатомные спирты (глицерины).....	10
Аминоспирты	12
Многоатомные фенолы	15
Аминофенолы.....	21
Дикарбонильные соединения.....	23
I. Дикарбонильные соединения алифатического ряда.....	23
1,2-Дикарбонильные соединения.....	24
1,3-Дикарбонильные соединения.....	26
II. Дикарбонильные соединения ароматического ряда.....	30
Карбонильные соединения, содержащие другие функциональные группы.	31
Галогенкарбонильные соединения.	32
Аминокarbонильные соединения.....	34
Фенолкарбонильные соединения.....	36
Гидросикарбонильные соединения.	38
α – Гидроксикарбонильные соединения.....	39
β , γ , δ - Гидроксикарбонильные соединения.....	41
Дигидроксикарбонильные соединения.	42
Углеводы (полигидроксикарбонильные соединения).....	44
Моносахариды.....	44
Карбоксильные соединения с двумя функциональными группами...	56
Дикарбоновые кислоты.....	56
Галогенкарбоновые кислоты.....	61
Гидроксикарбоновые кислоты.....	63
Альдегидо– и кетокarбоновые кислоты (оксокислоты).....	69
Аминокarбоновые кислоты.....	76
Задачи и упражнения.....	82
Список литературы	95

Учебное издание

Хелевина Ольга Григорьевна
Малясова Алена Сергеевна
Сырбу Сергей Александрович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Учебное пособие

Редактор Г.В. Куликова

Подписано в печать 12.05.2016. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 5,58. Тираж 50 экз. Заказ .

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7