



Т.В. Ступко, Г.Ф. Зейберт, О.В. Стутко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Красноярск-2019

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

Т.В. Ступко, Г.Ф. Зейберт, О.В. Стутко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Рекомендовано учебно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 38.03.06 «Торговое дело»

Электронное издание

Красноярск 2019

ББК 24.2

С 88

Рецензенты:

Г.А. Субоч, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии и технологии органических веществ СибГУ науки и технологии им. акад. М.Ф. Решетнева

С.В. Барышников, канд. хим. наук, старший научный сотрудник ИХиХТ ФИЦ КНЦ СО РАН

С 88 Ступко Т.В.

Органическая химия [Электронный ресурс]: курс лекций / Т.В. Ступко, Г.Ф. Зейберт, О.В. Стутко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2019. – 237 с.

Представлены лекции по основным разделам органической химии: теоретическим основам, строению, классификации, способам получения и свойствам углеводов, спиртов, карбонильных и карбоксильных соединений, углеводов, азотсодержащих органических соединений, полимеров, аминокислот, белков, нуклеиновых кислот.

Предназначено для студентов Института пищевых производств, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 38.03.06 «Торговое дело»

ББК 24.2

Оглавление

Введение.....	4
1. Теоретические представления в органической химии.....	6
2. Углеводороды.....	17
2.1. Алканы.....	17
2.2. Алкены.....	27
2.3. Диены.....	37
2.4. Алкины.....	41
2.5. Арены.....	49
2.6. Нефть и ее переработка.....	62
2.7. Галогенпроизводные углеводородов.....	65
3. Кислородсодержащие соединения.....	70
3.1. Гидроксисоединения – спирты и фенолы.....	70
3.2. Оксосоединения – альдегиды и кетоны.....	88
3.3. Углеводы	107
3.4. Карбоновые кислоты.....	145
3.5. Функциональные производные карбоновых кислот.....	175
4. Азотсодержащие соединения.....	183
4.1. Нитросоединения.....	183
4.2. Амины.....	189
4.3. Аминокислоты.....	193
5. Пептиды и белки.....	201
6. Гетероциклические соединения.....	209
7. Нуклеиновые кислоты.....	218
8. Полимеры.....	222
Заключение.....	235
Список литературы.....	236

ВВЕДЕНИЕ

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А.М. Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Однако существуют вещества, содержащие углерод, которые относят к неорганическим соединениям и изучают в курсе общей или неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Выделение органической химии в самостоятельную науку вызвано рядом причин. Во-первых, многочисленностью органических соединений. Во-вторых, своеобразием органических веществ, которые объясняются характером связей между атомами в молекуле органических веществ. Причина заключается в том, что многие органические вещества играют исключительно важную роль для человека, так как находят разностороннее практическое применение. Органическая химия изучает вещества, многие из которых тесно связаны с процессами жизнедеятельности животных и растительных организмов. Однако провести резкую грань между органической и неорганической химией нельзя, природа едина. Законы, изучаемые в разделе «Общая химия», выполняются как для реакций неорганических, так и органических веществ.

Органическая химия – сравнительно молодая наука. История ее рождения, развития и расцвета укладывается приблизительно в полтора столетия. Однако человек гораздо раньше познакомился со многими превращениями органических веществ. Еще на заре цивилизации он научился получать уксус, дубить кожу, готовить из растений целебные настои. Позже человек овладел процессами мыловарения и крашения тканей, производства вина и сыра.

Современная органическая химия стремительно развивается, она тесно связана с физикой, математикой, биологией, медициной. В результате накопления огромного фактического материала произошла дифференциация органической химии и выделение в самостоятельные области химии полимеров, гетероциклических соединений, красителей, углеводов, фармацевтических препаратов, нефти, угля, древесины и т. д.

В основу построения данного курса лекций положена классификация органических веществ по функциональным группам, рассмот-

рены способы получения, физические и химические свойства, области применения основных классов органических соединений.

Курс органической химии излагается на основе современных теоретических представлений, рассматриваются общие закономерности зависимости свойств органических веществ от их строения. Особое внимание уделено тем соединениям, которые составляют основную массу органического вещества пищевого сырья и готовой продукции – спиртам, карбоновым кислотам, углеводам, аминокислотам, белкам.

Настоящее учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой курса «Органическая химия». Весь материал в соответствии с программами разбит на отдельные модули (главы) и модульные единицы (подглавы). В данный курс лекций пособие включены как тексты лекций, так и вопросы для самоконтроля знаний и список литературы. Контрольные вопросы есть в конце каждой подглавы, они позволяют студенту оценить свои знания по прочитанному материалу. Лекции снабжены большим количеством уравнений реакций, схем, рисунков и таблиц, которые позволяют систематизировать материал, выделить важное и легче запомнить факты.

Курс «Органическая химия» опирается на знание общей химии, поэтому в данном курсе даны ссылки на главы из методического пособия Ступко Т.В. «Основы общей и неорганической химии. Курс лекций» (Красноярск, 2015).

Задания для самостоятельной работы студентов, разобранные примеры решения задач, а также справочные материалы, необходимые при решении задач, даны в дополнительном пособии, которое является продолжением настоящего.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – раздел химии, изучающий соединения углерода, их структуру, свойства, методы синтеза.

Органическими называют соединения углерода с другими элементами.

Причины выделения органической химии в отдельную науку можно выделить следующие:

- Число известных органических соединений (около 20 млн) значительно превышает число соединений всех остальных элементов периодической системы Менделеева.
- Органические вещества имеют исключительное значение вследствие их многообразного практического применения, а особенно потому, что они играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.
- Имеются существенные отличия в свойствах и реакционной способности органических соединений от неорганических, вследствие чего возникла необходимость в развитии многих особых методов исследования органических соединений.

Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова

В основе современных представлений о строении и свойствах органических веществ лежит теория, которую в 1861 г. сформулировал русский химик Александр Михайлович Бутлеров.

Основные положения и следствия теории строения органических соединений:

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который носит название *строения*.
2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.
3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление *изомерии*.
4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекул, то, изучая продукты химических превращений соединения, можно установить его строение.

5. Реакционная способность атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается *взаимным влиянием* непосредственно связанных друг с другом атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

Электронное строение атомов-органогенов

Наибольшее количество соединений углерод образует с элементами-органогенами: H, O, N, S, P, F, Cl, Br, I. Электронные характеристики атомов¹ этих элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика органогенных элементов

Элемент		Электронная формула	Атомная масса	Радиус атома, пм ²	χ	I_1
Углерод	${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	12,0107	91	2,55	1085,7
Водород	${}_1\text{H}$	$1s^1$	1,00784	46	2,20	1311,3
Кислород	${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	15,99903	66	3,44	1313,1
Азот	${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	14,00643	71	3,04	1401,5
Сера	${}_{16}\text{S}$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$	32,059;	104	2,58	999,0
Фосфор	${}_{15}\text{P}$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	30,9738	134	2,19	1018
Фтор	${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	18,9984	64	4,0	1682
Хлор	${}_{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	35, 446	99	3,20	1255
Бром	${}_{35}\text{Br}$	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	79,901	114	3,00	1183
Иод	${}_{53}\text{I}$	$[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^5$	126,9044	133	2,70	1009

Все элементы-органогены имеют высокие значения ионизационного потенциала I_1 (энергия отдачи электрона), близкие значения электроотрицательности χ (кроме фтора). Так как электроотрицательности элементов близки, а энергия ионизации высока, углерод со всеми органогенными элементами образует ковалентные неполярные связи.

В соединениях углерод может проявлять валентность 2 и 4.

¹ См.: Ступко Т.В. Основы общей и неорганической химии. Часть I. Курс лекций / Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2015. С. 30.

² 1 пм (пикометр) = $1 \cdot 10^{-12}$ м

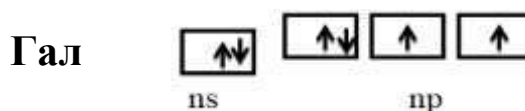


Практически во всех органических соединениях углерод четырехвалентен.

Водород во всех соединениях одновалентен:



Галогены (фтор, хлор, бром и иод) в органических соединениях также преимущественно одновалентны, так как на p-орбиталях находится один неспаренный электрон. Галогены имеют 3 пары электронов, не участвующие в образовании ковалентной химической связи по обменному механизму:



Кислород в органических соединениях проявляет валентность 2, кроме пероксидных соединений. У атома кислорода 2 пары, несвязывающие пары электронов.



Азот и фосфор на валентном уровне содержат по 3 неспаренных электрона, проявляя валентность 3, у них есть несвязывающая пара электронов, за счет которой может образоваться четвертая связь по донорно-акцепторному механизму³. Фосфор может быть пятивалентен, за счет переноса одного электрона на свободную 3d-орбиталь.

Сера в органических соединениях проявляет валентности 2, 4, 6.

Химические связи в органических соединениях

Углерод за счет прочных связей между своими атомами (C-C связи), может образовывать длинные цепи (в отличие от других элементов Периодической системы). Прочность C-C связей значи-

³См.: Ступко Т.В. Основы общей и неорганической химии. Часть I. Курс лекций / Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2015. С. 70.

тельно больше, чем аналогичных Э-Э связей (табл. 2). Углерод образует одинарные, двойные и тройные С-С связи.

С элементами-органогенами углерод образует малополярные ковалентные связи, энергия которых велика. В рамках теории валентных связей атомы углерода образуют химические связи при перекрывании орбиталей в разном гибридном состоянии.

При образовании одинарных σ -связей атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. При образовании двойных связей тип гибридизации атома углерода sp^2 , одна р-орбиталь негибридная и участвует в образовании π -связи. При образовании тройной связи атом углерода находится в состоянии sp -гибридизации, образуя одну σ -связь, тогда как две негибридные р-орбитали участвуют в образовании двух π -связей (рис.1).

Таблица 2 – Энергия химических связей ($E_{\text{св}}$, кДж/моль) в органических соединениях

СВЯЗЬ	$E_{\text{св}}$	СВЯЗЬ	$E_{\text{св}}$	СВЯЗЬ	$E_{\text{св}}$
C-C	347,7	C=C	611	C≡C	833
S-S	213,4				
Si-Si	176,6				
N-N	160,7	N=N	418	N≡N	942
O-O	138,9	O=O	498		
C-O	360	C=O	749		
C-N	305	C=N	594	C≡N	887
C-H	414	C-F	515	C-Cl	326
C-Br	272	C-I	238		

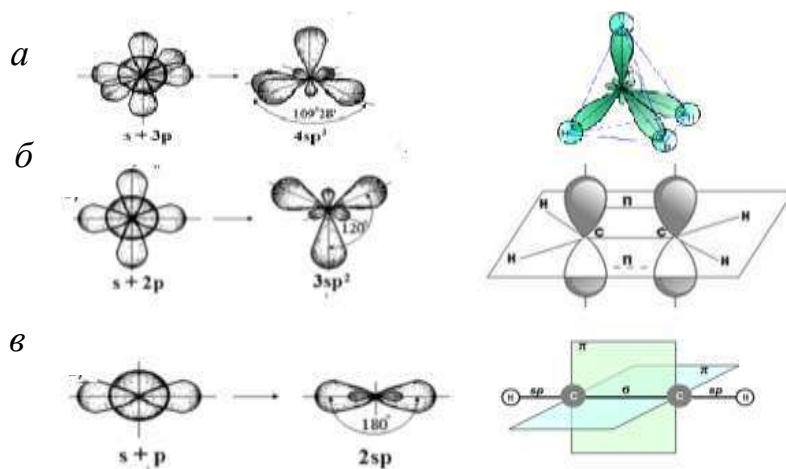
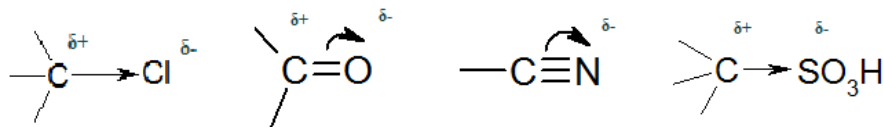


Рисунок 1 – Типы гибридизации электронных орбиталей атома углерода и химические связи в молекула: а – одинарная связь (метан); б – двойная связь (этилен); в – тройная связь (ацетилен)

Ковалентная связь в органических молекулах может быть полярной. Когда электронная плотность смещается к наиболее электроотрицательному элементу (по сравнению с углеродом более электроотрицательными являются F, O, N, Cl, Br, I, S), то на атоме углерода возникает частичный положительный заряд, например:



Поляризуемость связи – это ее способность дополнительно поляризоваться под влиянием внешних факторов

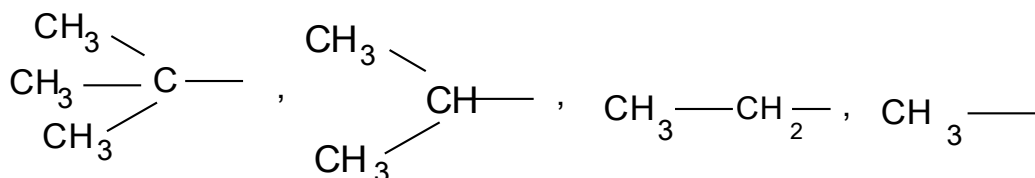
Полярность связи между углеродом и каким-либо элементом зависит не только от их электроотрицательности, но и от того, с какими еще атомами или группами атомов (заместителями) связан углерод.

Если влияние заместителя происходит из-за передачи смещения электронной плотности путем последовательной поляризации σ -связей, такой эффект называется **индукционным** (индуктивным).

Направление и сила индуктивного влияния зависят от типа заместителя, связанного с остатком молекулы.

Если знак заряда на заместителе **X отрицательный**, то заместитель называется **электроноакцепторным**, а его эффект – **отрицательным индуктивным** (**-I эффект**). Основные электроноакцепторные заместители: NO₂, CN, OH, F, Cl, Br, C₆H₅, CH₂=CH-.

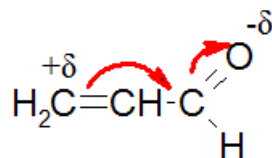
Если знак заряда на заместителе **Y положительный**, то заместитель называется **электронодонорным**, т. е. он отдает электронную плотность и заряжается положительно (**+I эффект**). Основные электронодонорные заместители: металлы,



В органических соединениях возможны такие структуры, в которых через одну одинарную связь чередуются двойные связи; двойная связь и атом, имеющий неподеленные электронные пары; двойная связь и ароматическое ядро. Такие системы называются **сопряженными**. Если в систему сопряженных связей входит кратная

связь между разнородными атомами, то общее π -электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома. Смещение электронной плотности π -связей называется **мезомерный эффект**.

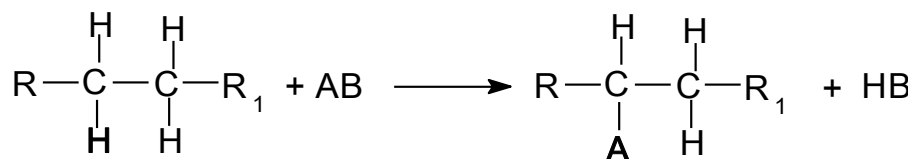
Положительный мезомерный эффект (+M) – заместитель подает электроны в цепь. Отрицательный мезомерный эффект (-M) – заместитель оттягивает на себя электроны:



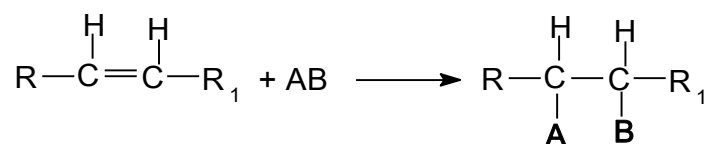
Классификация реакций в органической химии

Органические соединения в определенных условиях могут вступать во взаимодействие с органическими и неорганическими веществами или претерпевать разнообразные превращения. Реакции и превращения органических веществ можно подразделить на четыре типа:

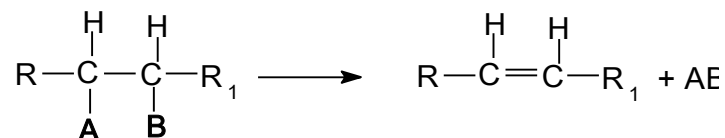
1. Реакции замещения (Substitution, S):



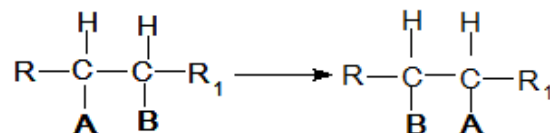
2. Реакции присоединения (Addition, A или Ad):



3. Реакции отщепления, или элиминирования (Elimination, E):



4. Молекулярные перегруппировки:



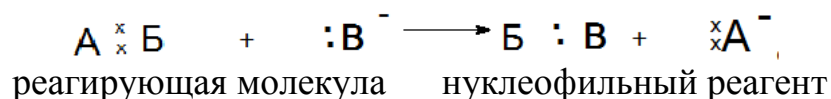
В ходе реакций система молекула-реагент превращается в конечный продукт, переходя через ряд промежуточных соединений. Совокупность этих промежуточных состояний называется **механизмом реакций**. В ходе реакций происходит перераспределение валентных электронов между органической молекулой и реагентом. Ковалентная связь в реагирующей молекуле может разрываться по гомолитическому (радикальному) (а) или гетеролитическому (ионному) механизму (б):



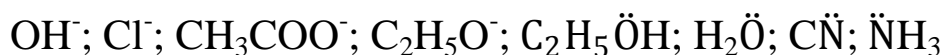
Гомолитические (свободнорадикальные) реакции характерны для соединений, образованных атомами с близкими электроотрицательностями. Они протекают под действием высоких температур, света, в присутствии перекисных соединений. Эти реакции легко проходят в неполярных растворителях. Свободнорадикальные реакции присоединения обозначают Ad_R , замещения – S_R .

Гетеролитические (ионные) реакции в зависимости от действующего реагента бывают нуклеофильными (имеющими сродство к ядру), они обозначаются S_N или электрофильными (S_E).

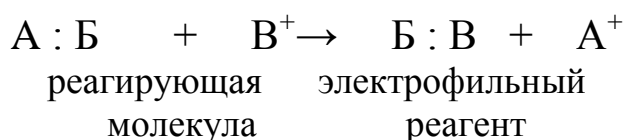
В реакциях S_N реагент (В) предоставляет свою электронную пару для образования связи:



Нуклеофильными реагентами обычно бывают анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами:



В электрофильных реакциях на образование новой ковалентной связи используется электронная пара, принадлежащая реагирующей молекуле АВ:



К электрофильным реагентам относятся катионы: H^+ ; Cl^+ ; $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$; N^+O_2 ; $\text{S}^+\text{O}_3\text{H}$ или молекулы с незаполненными валентными орбиталями: AlCl_3 ; BF_3 ; FeCl_3 ; SO_3 .

Ионные реакции редко проходят в паровой фазе, катализаторами их бывают кислоты или основания, они зависят от природы растворителя, на них не оказывает влияния свет.

Классификация органических веществ

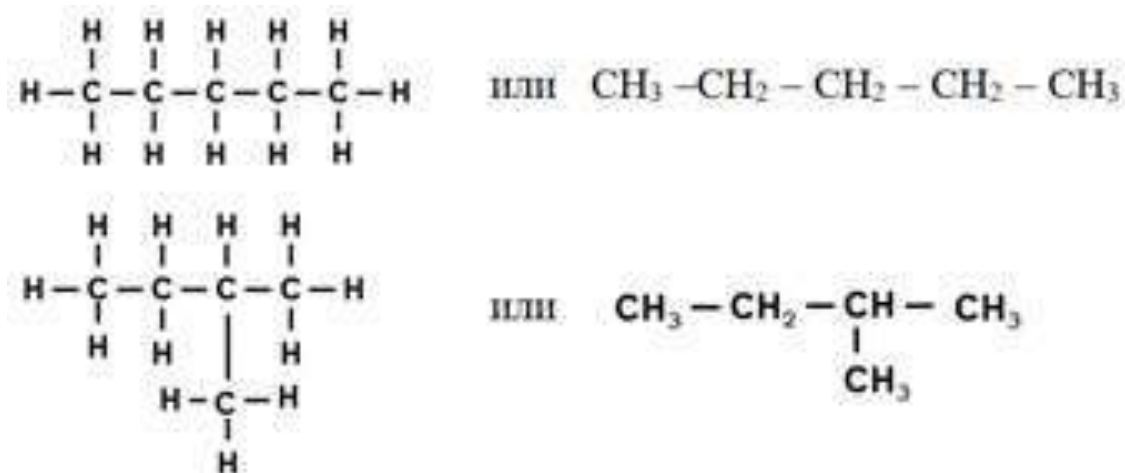
Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- наличие и положение функциональных групп.

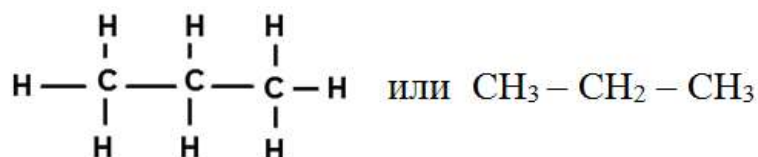
Углеродный скелет – последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Она является наиболее прочной и малоизменяемой частью органической молекулы.

Функциональная группа – атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

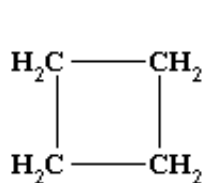
Все органические соединения в зависимости от природы углеродного скелета можно разделить на ациклические (нециклические, цепные) и циклические соединения. Ациклические могут иметь цепи неразветвленные (нормальные) и разветвленные:



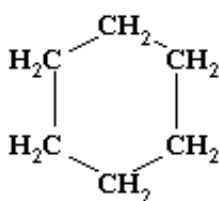
Среди ациклических соединений различают предельные и непредельные:



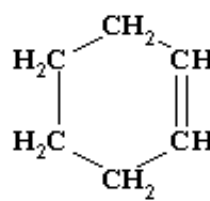
Циклические соединения – углеродные цепи замкнуты в циклы. Карбоциклические соединения – в циклы входит только атом углерода. Среди карбоциклических различают алициклические:



Циклобутан

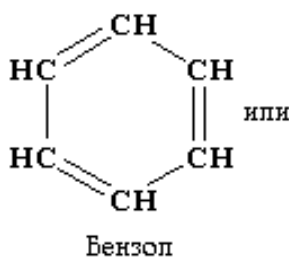


Циклогексан

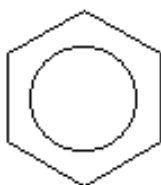


Циклогексен

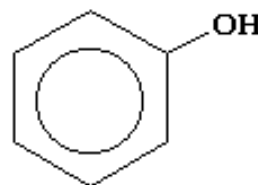
и ароматические (с кратными связями в цикле).



Бензол



или



Фенол

Гетероциклические соединения – в циклы, кроме атомов углерода, входят другие атомы:



фуран



пиридин



пиперидин



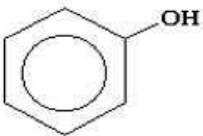
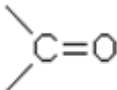
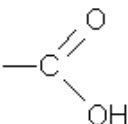
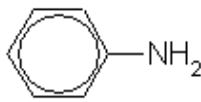
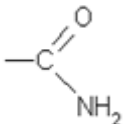
тиофен

Самый простой класс органических соединений – углеводороды, содержат в своем составе только углерод и водород.

Замещая атомы водорода в молекулах углеводородов на функциональные группы, можно получить производные углеводородов. Функциональные группы обладают характерной реакционной спо-

способностью, определяют химическое поведение и принадлежность соединений к определенному классу (табл. 3).

Таблица 3 – Основные классы органических соединений

Класс	Функциональная группа		Пример	Название
	Формула	Название		
Углеводороды	C_nH_m		C_2H_6	Этан
Галогенпроизводные	F, Cl, Br, I	Галоген	C_2H_5Cl	Хлорэтан
Окисоединения: Спирты Фенолы	-O-H	Оксигруппа	C_2H_5OH CH_3-CH_2-OH 	Этиловый спирт Фенол
Карбонильные соединения: Альдегиды		Карбонил	$H_3C-C(=O)H$	Уксусный альдегид
Кетоны			$H_3C-C(=O)-CH_3$	Ацетон
Карбоновые кислоты		Карбоксил	$H_3C-C(=O)OH$	Уксусная кислота
Нитросоединения	$-NO_2$	Нитрогруппа	$CH_3-CH_2-NO_2$	Нитроэтан
Амины	$-NH_2$	Аминогруппа	$CH_3-CH_2-NH_2$ 	Этиламин Анилин
Амиды кислот		Амидогруппа	$H_3C-C(=O)NH_2$	Амид уксусной кислоты
Сульфокислоты	$-SO_3H$	Сульфогруппа	$C_6H_5-SO_3H$	Бензол-сульфокислота

Вопросы для самоконтроля

1. Какие вещества относят к органическим. Откуда происходит это название?
2. Приведите основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова, аргументируйте их.
3. Дайте характеристику химической связи в органических соединениях (полярность связи, поляризуемость связи, длина связи).
4. Охарактеризуйте электронные эффекты в органической молекуле: индуктивный эффект (J), мезомерный эффект (M) на примере $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ и $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=O}$. В каком случае индуктивный эффект будет положительным, а в каком – отрицательным?
5. Назовите типы химических реакций в органической химии. По какому принципу определяют тип химической реакции?
6. Объясните равноценность связей в молекуле метана. Будут ли равноценными связи в молекулах CH_3Cl , CF_4 , CHCl_3 ? Какой тип гибридизации характерен для орбиталей атома углерода в этих молекулах?
7. Назовите типы разрыва химических связей в органических молекулах. Какие частицы называются радикалами? Ионами?
8. Оцените следующие связи с точки зрения возможного гомолитического и гетеролитического разрыва: C–C, C–H, C–F, C–N, C–O.

2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – это органические соединения, содержащие в своем составе только атомы углерода и водорода. Углеводороды подразделяются на подклассы (рис. 2).



Рисунок 2 – Классификация углеводородов

2.1. Алканы

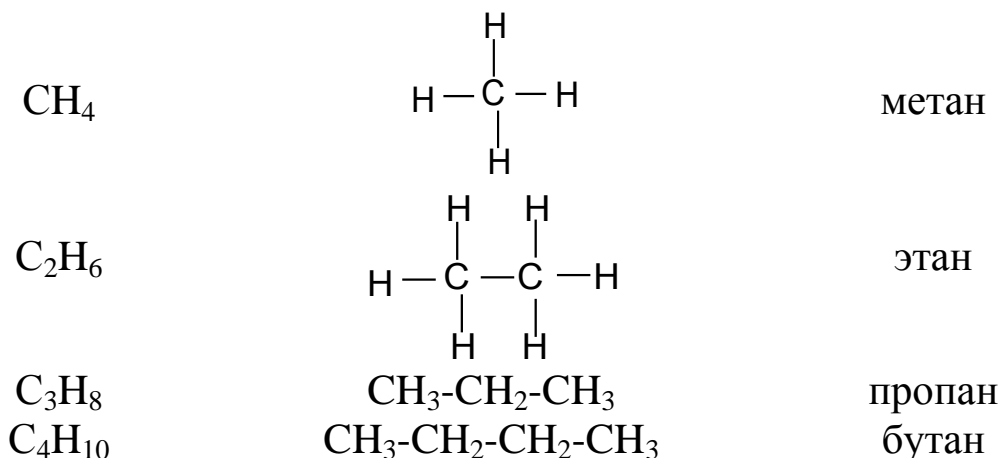
Алканы, или предельные углеводороды (старое название парафины) – это соединения, в которых атомы углерода связаны между собой только одинарными σ -связями.

Соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу CH_2 , называют *гомологами*. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют *гомологический ряд*. Группы CH_2 называется *гомологической разностью*.

Гомологический ряд алканов имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и начинается с простейшего углеводорода – метана CH_4 .

Номенклатура алканов

Первые четыре углеводорода гомологического ряда алканов имеют исторические названия:

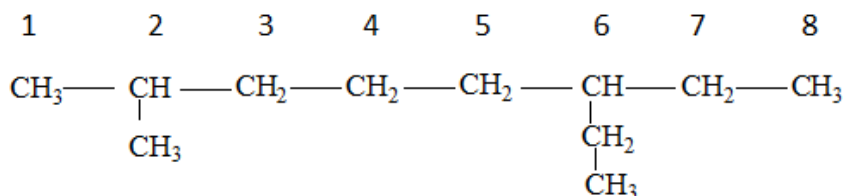


Названия⁴ последующих алканов строятся из названия греческих и латинских числительных с добавлением суффикса -ан.

C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	эйкозан
C_9H_{20}	нонан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триконтан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан		

При отсутствии одного атома водорода углеводородный остаток является *радикалом* и название строится так же, как его молекулы, но с суффиксом -ил: $\text{CH}_3\cdot$ метил; $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ этил; $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ пропил; $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ бутил.

Названия разветвленных углеводородов строятся из названия углеводорода с самой длинной неразветвленной цепью с указанием положения и числа заместителей, причем первый заместитель должен иметь наименьший номер.



3-метил-6-этилоктан

⁴Номенклатура IUPAC.

Химическая связь в алканах

Углерод в алканах находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекула метана представляет из себя тетраэдр (рис. 3).

Молекулы этана и последующих предельных углеводородов не являются плоскими.

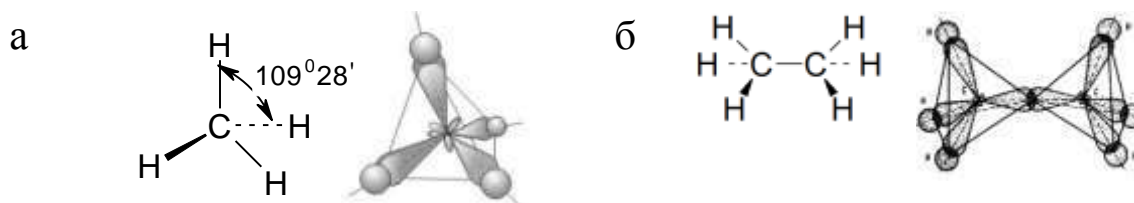


Рисунок 3 – Электронное строение молекулы: а – метана; б – этана

Изомерия алканов

Изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав, но различное строение, содержащие в своем составе одни и те же элементы в одинаковом количестве, но различающиеся порядком или пространственным расположением атомов или групп атомов.

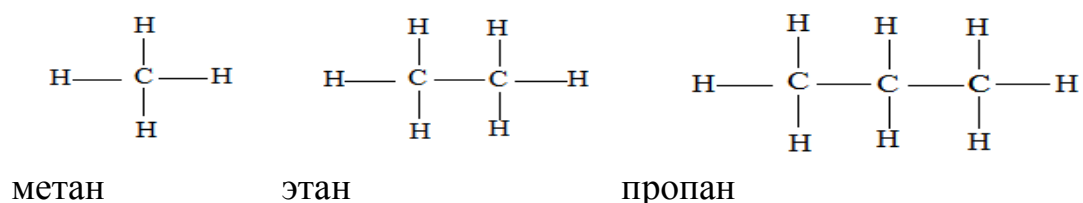
Изомерия была впервые обнаружена немецким химиком Юстосом Либихом в 1823 г., который установил, что серебряные соли гремучей $Ag-O-N=C$ и изоциановой $Ag-N=C=O$ кислот имеют одинаковый состав, но разные свойства. Представления об изомерии органических веществ окончательно сформировались после создания А.М. Бутлеровым теории химического строения

Существует несколько типов изомерии (мы познакомимся с ними по мере изучения курса).

Структурная изомерия обусловлена различиями в строении углеводородного скелета, либо неодинаковым расположением функциональных групп или кратных связей. Она подразделяется на изомерию углеводородного скелета и изомерию положения.

Для алканов характерна *изомерия углеводородного скелета*.

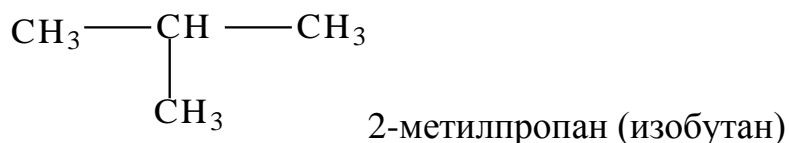
Для первых трех соединений гомологического ряда алканов изомеров не может быть:



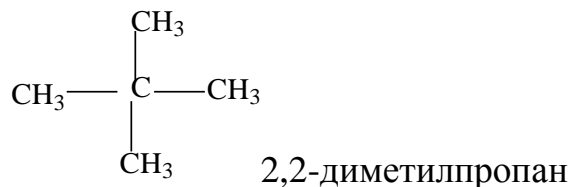
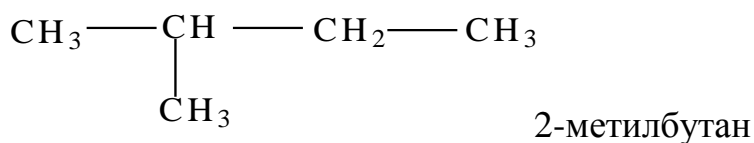
У бутана два изомера:



и



Пентан имеет три изомера:



В н-бутане второй атом углерода связан с двумя другими атомами углерода – он называется *вторичным*. В молекуле 2-метилбутана второй атом углерода связан с тремя другими атомами углерода, его называют *третичным*, а в молекуле 2,2-диметилпропана второй атом углерода *четвертичным*.

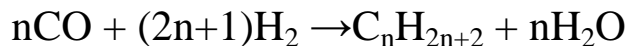
Источники и способы получения алканов

Предельные углеводороды широко распространены в природе, являются основными компонентами нефти, природного газа, их много в каменном угле, сланцах, озокерите. Алканы с числом атомов углерода больше 20 содержатся в восковых оболочках семян, плодов, листьев растений.

Основную массу алканов получают из природного и сопутствующего газа (низкомолекулярные), при переработке нефти, полукоксовании бурого и каменного угля, каталитическом гидрировании (восстановление) угля, смол, мазута.

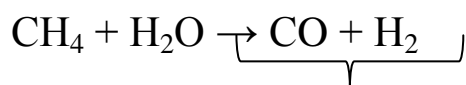
Существуют и синтетические методы получения алканов. Рассмотрим некоторые из них:

1. Каталитическое гидрирование оксида углерода (II) (синтез Фишера-Тропша). Катализатором служат Co, MgO, ThO₂, SiO₂ или Fe, Cu. Синтез ведут при температуре 170–320 °С. Получается смесь углеводородов – синтин:



2. Получение из метана – один из современных способов получения алканов, он включает 2 этапа:

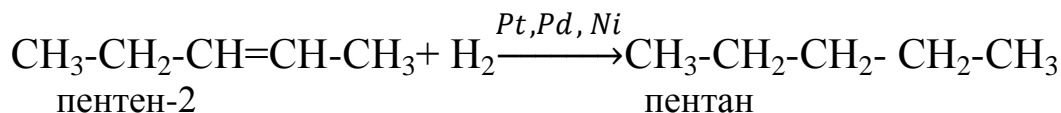
Этап первый – конверсия метана, который содержится в природных горючих газах и в коксовом:



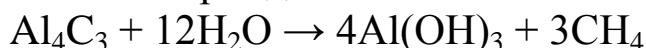
синтез газ

Второй этап – каталитическое гидрирование оксида углерода (II) с получением смеси алканов C₆H₁₄ ÷ C₁₀H₂₂.

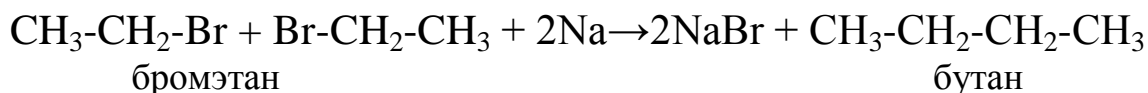
3. Гидрирование алкенов:



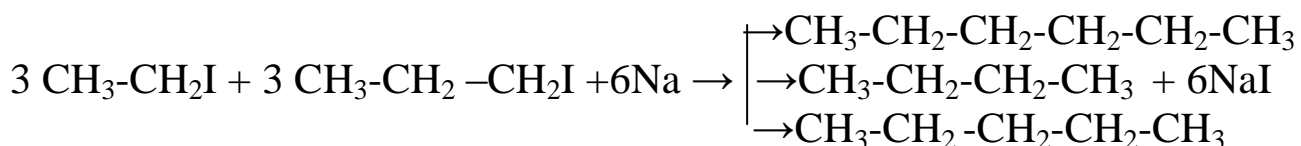
4. Синтез метана из карбида алюминия.



5. Взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим натрием (возможно с литием, цинком, магнием) (реакция Вюрца).



Если в реакции участвуют различные галогенпроизводные, то образуется смесь углеводородов:



Физические свойства алканов

В обычных условиях алканы со значением $n \leq 4$ – газы с едва ощутимым запахом, C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ – жидкости с бензиновым запахом, после $C_{16}H_{34}$ – твердые вещества.

Температура плавления неразветвленных алканов увеличивается медленно с увеличением молекулярной массы, а температура кипения возрастает примерно на 25 градусов при переходе к последующему гомологу.

Алканы с разветвленной углеродной цепью кипят при более низких температурах, чем нормальные.

Все предельные углеводороды легче воды, их плотность не превышает $0,8 \text{ г/см}^3$. Они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства алканов

При обычных условиях предельные углеводороды химически инертны, на них не действуют концентрированные растворы H_2SO_4 и HNO_3 , щелочи, окислители ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$), активные металлы⁵.

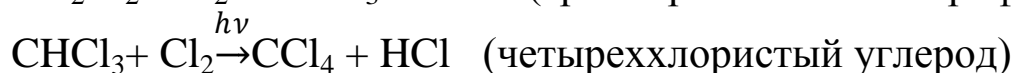
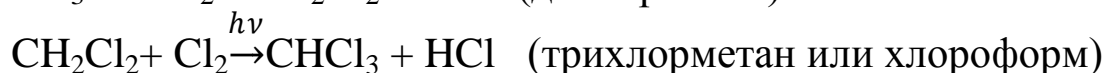
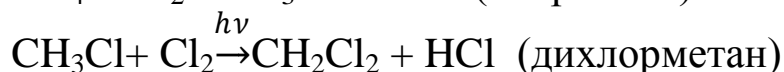
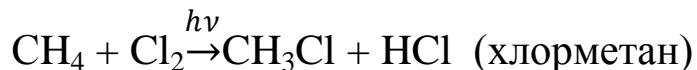
Реакции присоединения для алканов невозможны, так как все связи атома углерода насыщены.

Под действием света, нагревания или в присутствии катализатора идут реакции замещения⁶:

Взаимодействие с галогенами (галогенирование)

Условия – на свету или в темноте при нагревании 250–400 °C или в присутствии катализатора (Kat- $CuCl_2$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, I_2).

Реакция с F_2 идет со взрывом, с другими галогенами активность уменьшается. С иодом метан не реагирует, остальные алканы реагируют плохо:



⁵Поэтому старое название «парафины» – «*parumaffinis*» – лишённые сродства.

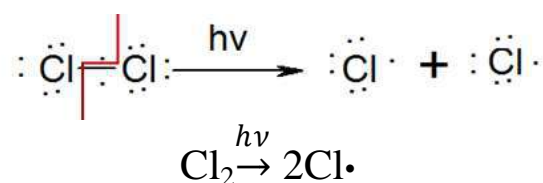
⁶Смотрите с. 11 данного пособия.

Хлорирование алканов впервые обнаружил французский химик Жан Батист Андре Дюма, а механизм такой реакции был установлен примерно 100 лет спустя советским химиком Николаем Николаевичем Семеновым (лауреат Нобелевской премии по химии в 1956 г).

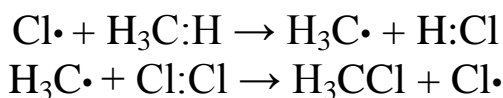
Галогенирование алканов протекает по цепному радикальному механизму (S_R)⁷ и приводит к образованию смеси галогенпроизводных углеводородов.

Механизм хлорирования алканов включает три основные стадии:

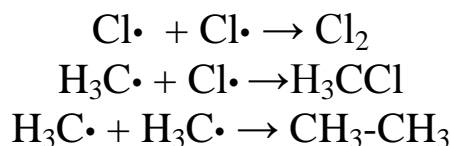
1. Зарождение цепи – при освещении связь Cl-Cl под действием квантов света гомолитически расщепляется:



2. Рост цепи – при столкновении с молекулой метана атом хлора может отщепить от молекулы метана атом водорода. Образуется радикал метил и молекула хлороводорода. Образовавшийся радикал метил отнимает от молекулы хлора атом хлора, образуется молекула хлорметана и радикал – атом хлора:



3. Обрыв цепи – цепь обрывается, если радикалы соединяются друг с другом:



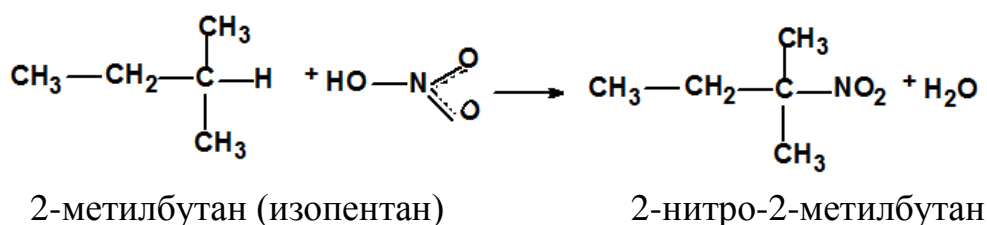
Образовавшийся в первых стадиях хлорметан далее может хлорироваться в этих же реакционных условиях (присутствие хлора, освещение).

Если галогенированию подвергается разветвленный углеводород, то легче замещается водород у третичного атома углерода, затем у вторичного, и лишь затем у первичного (крайнего).

⁷ Смотрите с. 12 данного пособия.

Нитрование – взаимодействие с азотной кислотой.

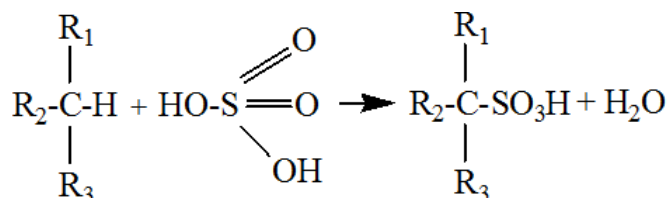
При обычной температуре реакция не идет, при сильном нагревании идет реакция окисления – разрушаются С-С связи. Русский химик Михаил Иванович Коновалов в 1889 г. предложил метод нитрования алканов разбавленной 13 %-й азотной кислотой при температуре 130–140 °С. При этом один из атомов водорода углеводорода замещается на NO₂ (нитрогруппу). Реакция Коновалова:



Если углеводород разветвленный, то сначала замещается водород у третичного атома углерода, затем у вторичного и труднее у первичного. Чаще получается смесь нитропроизводных. Реакция протекает по механизму S_R.

- *Сульфирование* (реакция с серной кислотой)

Условия – при нагревании с концентрированной H₂SO₄. Идет замещение водорода на сульфогруппу (SO₃H), лишь у третичного атома углерода:



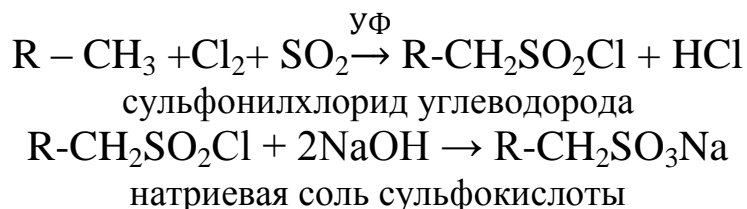
R₁, R₂ и R₃ – углеводородные радикалы сульфоуглеводород

Для остальных алканов (неразветвленных) при высоких температурах концентрированная серная и концентрированная азотная кислоты окисляют их до CO₂ и H₂O.

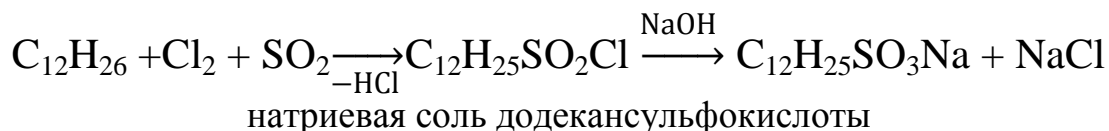


- *Сульфохлорирование*

Условия – ультрафиолетовое облучение смеси углеводорода, хлора и оксида серы (IV):



Сульфохлорирование углеводородов $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$ (синтин) используют для получения моющих средств.

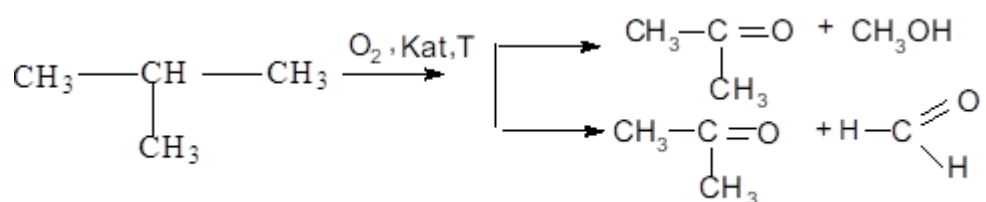


Сульфохлорирование протекает по свободнорадикальному механизму, образуется смесь сульфокислот, преимущественно сульфогруппа замещает водород у вторичного атома углерода, труднее у первичного и практически не замещает водород у третичного атома углерода (пространственные затруднения).

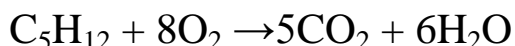
- *Окисление*

Нормальные алканы при обычных условиях не окисляются сильными окислителями (KMnO_4 , смесь H_2SO_4 с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, концентрированная HNO_3).

Легче окисляются разветвленные алканы. При неполном окислении алканов получают кислородсодержащие продукты (альдегиды, кетоны, кислоты) с меньшим количеством атомов углерода, например:



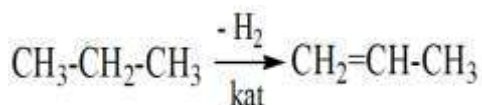
При температуре выше 300°C алканы сгорают (полное окисление), выделяется большое количество теплоты:



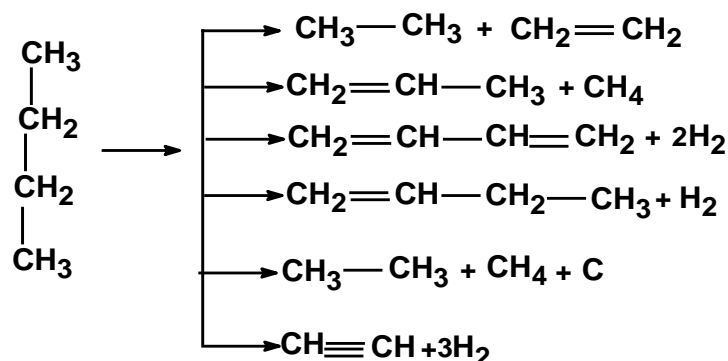
- *Термическое разложение*

При высоких температурах связи C-C и C-H могут разрываться. Химические процессы, происходящие при термическом разложении

углеводородов, называются *крекингом*. Разрыв С-С связи называется *реакцией расщепления*. Разрыв С-Н связи называется реакцией *дегидрирования* (дегидрогенизация):



Продукты крекинга зависят как от свойств углеводорода, так и от условий (температуры, давления, катализатора):



Крекинг может быть не только термическим, но и каталитическим. Чем сложнее цепь углеводорода, тем легче он подвергается разложению. Наиболее устойчив метан.

Вопросы для самоконтроля

1. Как на основе представлений о гибридизации можно объяснить тетраэдрическое строение молекулы метана?
2. Бром действует на алканы подобно хлору. Составьте уравнения реакций последовательного бромирования этана. Назовите механизм данной реакции.
3. Дайте определение понятиям гомолог, гомологическая разность, гомологический ряд, изомер.
4. Даны формулы веществ: C_2H_4 , C_5H_{10} , C_8H_{18} , C_6H_6 , $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$. Какие из них относятся к предельным углеводородам?
5. Приведите схему реакции Вюрца для получения бутана.

Химическая связь в алкенах

Простейший алкен – этилен. При образовании молекулы этилена sp^2 -гибридные орбитали атомов углерода образуют σ -связи за счет осевого перекрывания. Негибридные p -орбитали перекрываются вне оси ядер, образуя π -связь (рис. 4).

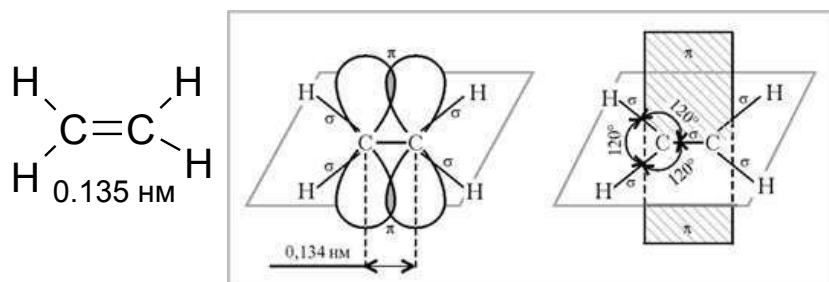
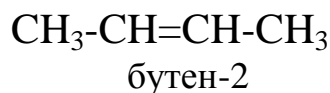
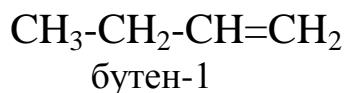


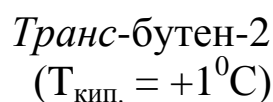
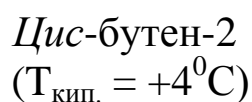
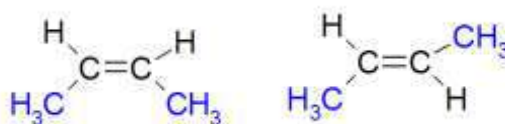
Рисунок 4 – Электронное строение молекулы этилена

Изомерия алкенов

Помимо изомерии углеродного скелета, у гомологов этилена наблюдается изомерия положения двойной связи:



Третий тип изомерии алкенов – геометрическая изомерия (или *цис-транс*-изомерия). Она обусловлена тем, что вращение частей молекулы относительно друг друга по двойной связи требует разрыва π -связи и затраты 272 кДж/моль энергии. Поэтому, если при атомах углерода двойной связи присутствуют два заместителя, то они могут располагаться по одну сторону от двойной связи (цис-изомер), либо по разные (транс-изомер). Для бутена-2 возможно два варианта расположения метильных групп относительно двойной связи:

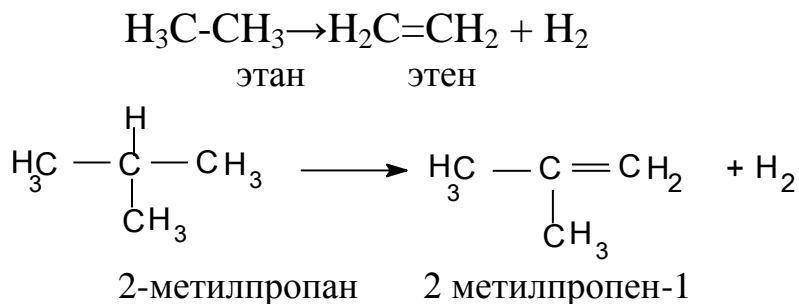


Источники и способы получения алкенов

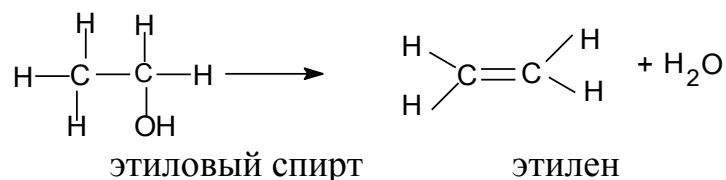
В природе встречаются в небольших количествах в нефти, природных и попутных газах.

1. В промышленном масштабе получают при переработке нефти⁸.

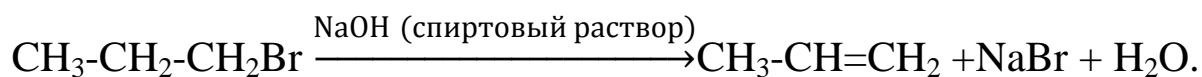
2. *Дегидрирование алканов* – реакция отщепления водорода протекает в присутствии катализаторов (Cr_2O_3 , алюмомолибденовые и алюмоплатиновые), при температуре 350–450 °С:



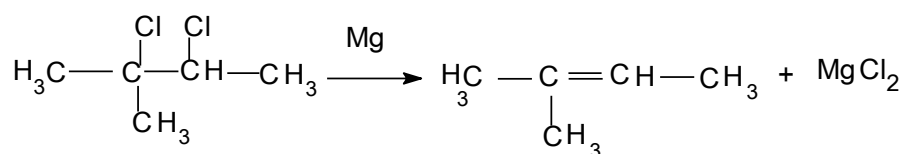
3. *Дегидратация спиртов* (отнятие воды) – реакция протекает при повышенных температурах в присутствии водоотнимающих средств (H_2SO_4 , H_3PO_4) или при пропускании паров спирта через оксид алюминия (Al_2O_3), хлорид цинка (ZnCl_2).



4. *Действие спиртовых растворов щелочей на галогенпроизводные*

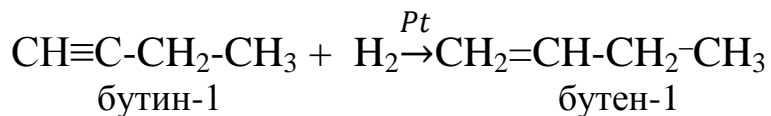


5. *Действие Zn или Mg на дигалогенпроизводные с двумя атомами галогена у соседних атомов углерода.*



⁸См. с. 62 данного пособия.

6. Гидрирование ацетиленовых углеводородов – в присутствии катализатора (Fe или Pt с пониженной активностью)



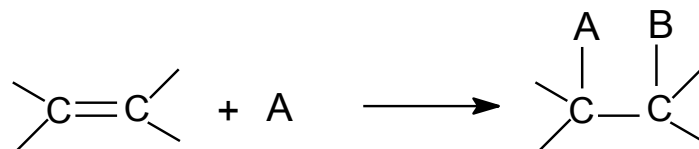
Физические свойства алкенов

Температуры плавления и кипения алкенов увеличиваются с молекулярной массой и длиной главной углеродной цепи. При обычных условиях алкены с C_2H_4 до C_4H_8 – газы; с пентена C_5H_{10} до гексадецена $C_{17}H_{34}$ включительно – жидкости, а начиная с октадецена $C_{18}H_{36}$ – твердые вещества. Этиленовые нормального строения кипят при более высоких температурах, чем их разветвленные изомеры.

Алкены не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Плотность их ниже $1,0 \text{ г/см}^3$, возрастает с увеличением молекулярной массы.

Химические свойства алкенов

Химическое поведение алкенов связано с наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы. Ненасыщенные атомы углерода в молекуле алкенов связаны между собой σ - и π -связями. Прочность π -связи ниже прочности σ -связи (для разрыва σ -связи требуется 341,9 кДж/моль, а на разрыв π -связи требуется 269,8 кДж/моль). Поэтому двойная $C=C$ связь обладает способностью разрываться в определенных условиях как бы наполовину. При этом атомы углерода, присоединяя новые группы, становятся насыщенными:

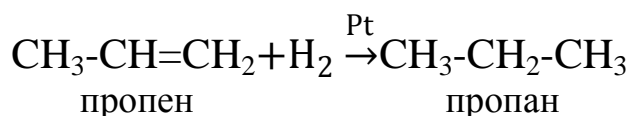


Для этиленовых углеводов наиболее характерны реакции присоединения: они легко окисляются и полимеризуются. На активность двойной связи влияют строение углеводородных радикалов, наличие и характер заместителей.

Реакции присоединения. Реакции присоединения по двойной углерод-углеродной связи в зависимости от природы частиц, которые обеспечивают их осуществление, протекают или по электрофильному (A_E), или по радикальному (A_R) механизму⁹.

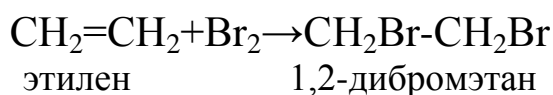
Электроны, образующие π -связь, более доступны действию атакующего реагента, чем электроны σ -связи, так как они как бы вытолкнуты наружу. Поэтому в химических превращениях алкены выступают в качестве доноров электронов. Реагенты, имеющие незаполненные валентные орбитали (электрофильные), взаимодействуют с алкенами наиболее легко. Реакции с нуклеофильными реагентами (имеющими заполненные валентные орбитали) для алкенов не характерны.

- **Гидрирование** – присоединение водорода. Реакции гидрирования идут лишь в присутствии катализаторов – обычно благородных металлов (Pt, Ni, Pd). Присоединение водорода к алкенам приводит к образованию алканов:



Алкен гидрируется тем легче, чем меньше заместителей имеется у двойной связи (правило С.В. Лебедева). Например, скорость гидрирования этена будет больше, чем скорость гидрирования тетраметилэтилена.

Галогенирование – присоединение галогенов. Алкены очень легко присоединяют галогены с образованием дигалоген-производных, содержащих два атома галогена у соседних углеродных атомов. Реакция протекает легко в неполярных инертных растворителях, даже в темноте, при комнатной температуре:



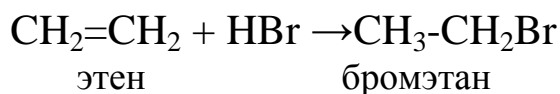
Присоединение Br_2 к алкену – качественная реакция (происходит обесцвечивание бромной воды).

Наиболее энергично с алкенами реагирует фтор (чаще со взрывом), к хлору, бром и иоду активность уменьшается ($\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$)

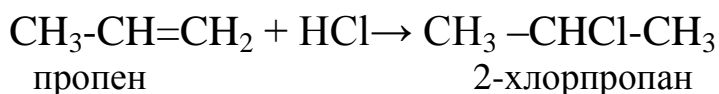
⁹ См. с. 11 данного пособия.

Введение электродонорных заместителей в молекулу алкена ускоряет, а электроакцепторных – замедляет присоединение галогена.

Присоединение галогеноводородов:

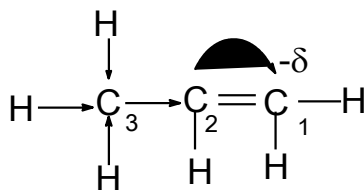


В случае несимметрично построенных алкенов водород предпочтительнее присоединяется к наиболее гидрогенизированному из ненасыщенных атомов углерода.



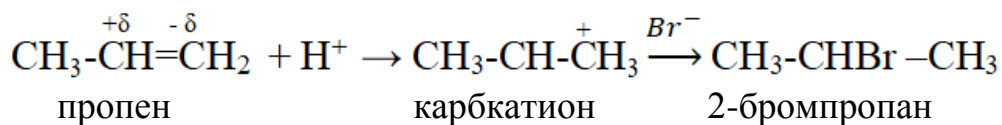
Это правило сформулировано в 1869 г. русским химиком Владимиром Васильевичем Марковниковым.

Избирательное присоединение водорода объясняется взаимным влиянием атомов в молекуле несимметричного алкена. Углерод является более электроотрицательным атомом, чем водород, поэтому электронная плотность С–Н-связей в метильной группе будет несколько смещена в его сторону, что, естественно, приведет к повышению у него электронной плотности (δ_1^-) и, в свою очередь, вызовет ее повышение в связи C_3-C_2 (+I-эффект):

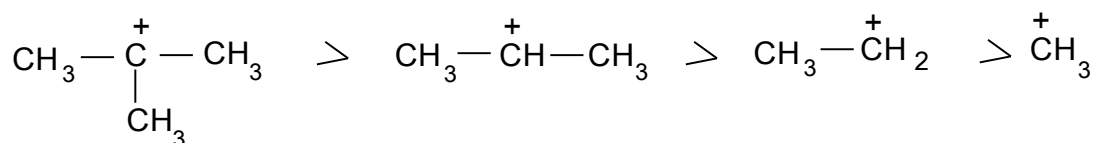


Электроны, осуществляющие эту связь, приобретают способность взаимодействовать с электронами π -связи. В результате этого происходит смещение электронной плотности π -связи в сторону углеродного атома C_1 , π -связь поляризуется. Поэтому у атома углерода C_2 будет наблюдаться некоторая нехватка электронной плотности ($+\delta_2$), а у атома углерода C_1 – некоторый избыток ($-\delta_1$). Метильная группа выступает в качестве донора электронов. Такими донорами электронов являются и другие алкильные группы. При взаимодействии пропилена с галогеноводородом протон H^+ в первую очередь будет присоединять-

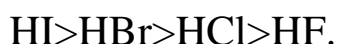
ся к углеродному атому C₁ несущему частичный отрицательный заряд, т. е. к наиболее гидrogenизированному



Реакции A_E легче протекают для разветвленных алкенов. По легкости образования и устойчивости карбониевые ионы располагаются в такой последовательности:



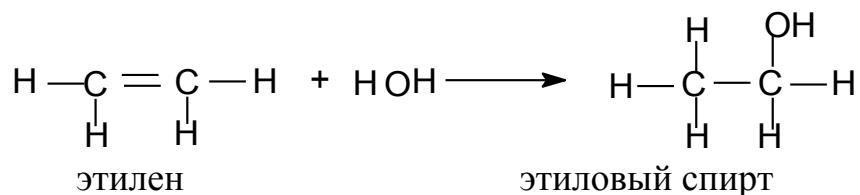
Легче присоединяется к алкенам иодоводород. Порядок активности галогеноводородов по отношению к алкенам следующий:



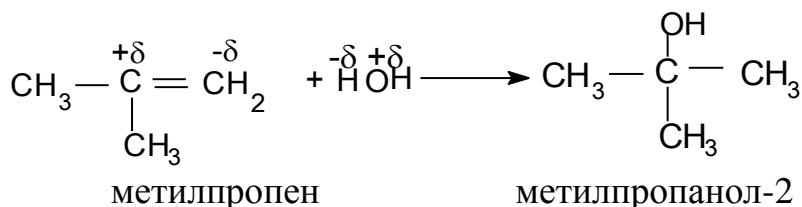
В присутствии электроноакцепторных заместителей при двойной связи и перекисных соединений присоединение галогеноводородов происходит против правила Марковникова (эффект Хараши), так как механизм этих реакций радикальный A_R:



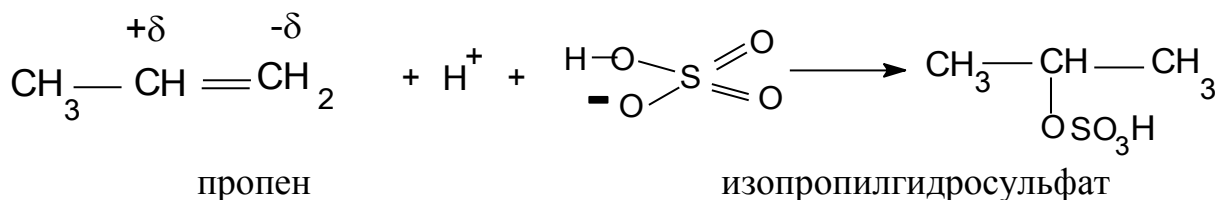
Гидратация (присоединение воды). Реакция протекает в присутствии кислот (серная, фосфорная), или в присутствии фосфатов, оксида алюминия, при повышенной температуре, в результате образуются спирты:



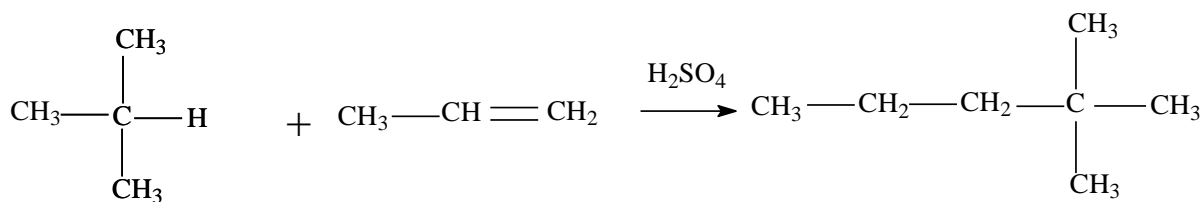
Для несимметричных алкенов водород присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода (правило Марковникова).



Присоединение серной кислоты. Реакция протекает при пропускании газообразного алкена через концентрированную H_2SO_4 или перемешивании жидкого углеводорода с кислотой. Концентрированная серная кислота диссоциирует с образованием гидросульфат аниона и катиона водорода:

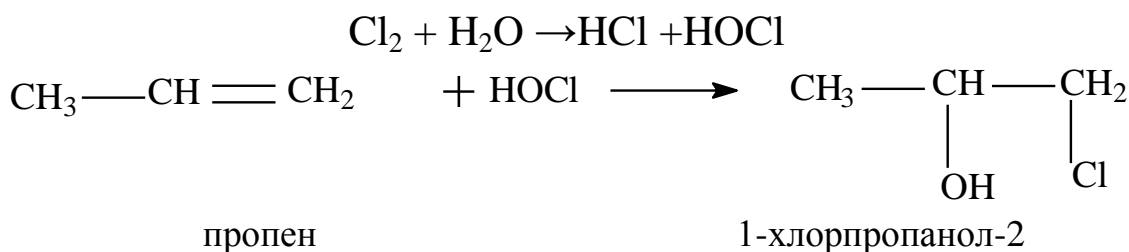


- *Алкилирование* (присоединение алканов). Реакция протекает в присутствии кислотного катализатора (HF , H_2SO_4 , AlCl_3 , BF_3) при низких температурах приводит к образованию углеводорода с большей молекулярной массой и часто используется в промышленности:

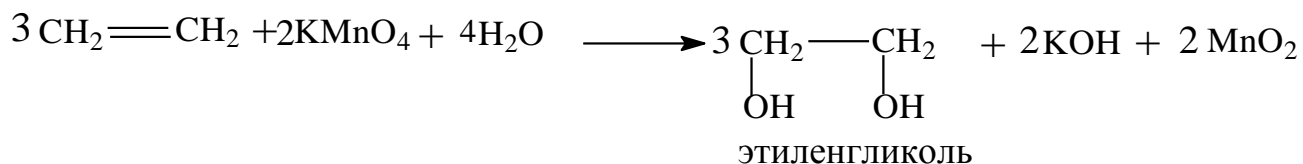


Присоединение хлорноватистой кислоты. При взаимодействии хлора или брома с алкенами в присутствии воды образуются галогенидные соединения спиртов – хлоргидрины и бромгидрины.

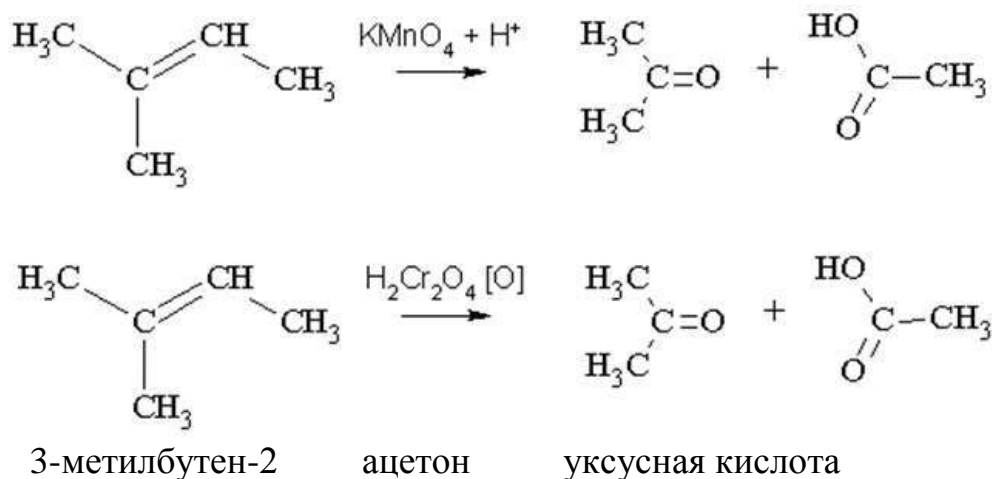
Хлор в воде образует соляную и хлорноватистую кислоты:



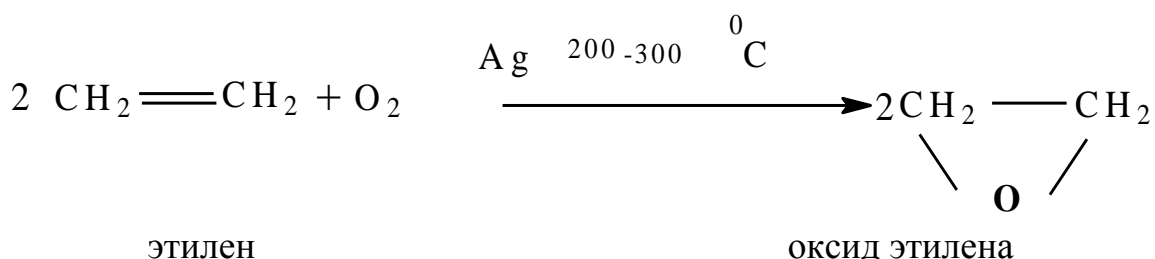
Реакции окисления. Алкены легко окисляются. Направление окисления их характер образующихся продуктов зависит от строения алкенов, вида окислителя и условий окисления. При окислении разбавленным раствором перманганата калия на холоду в щелочной или нейтральной среде (окисление по Вагнеру) образуются гликоли:



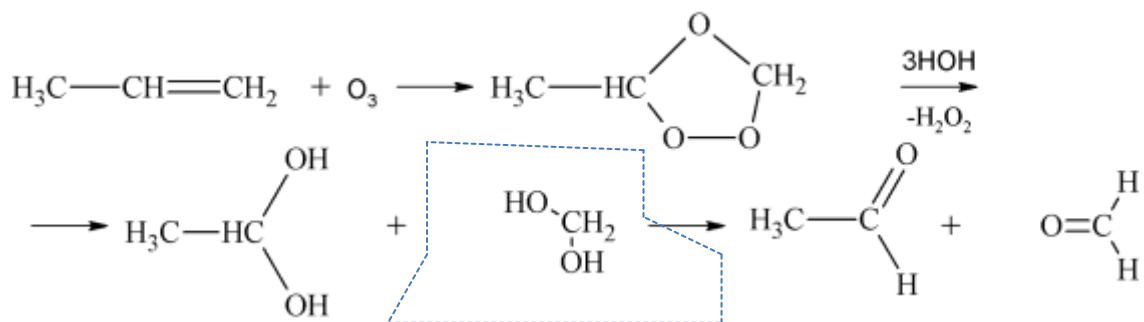
При более сильном окислении ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) происходит разрыв молекулы по двойной связи с образованием кислот и кетонов:



Окисление кислородом воздуха в присутствии катализатора (Ag):

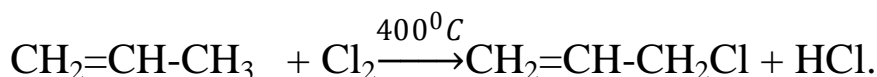


Действие озона на алкены. Эта реакция приводит к кристаллическим сильно взрывчатым озонидам, которые при гидролизе образуют альдегиды или кетоны:



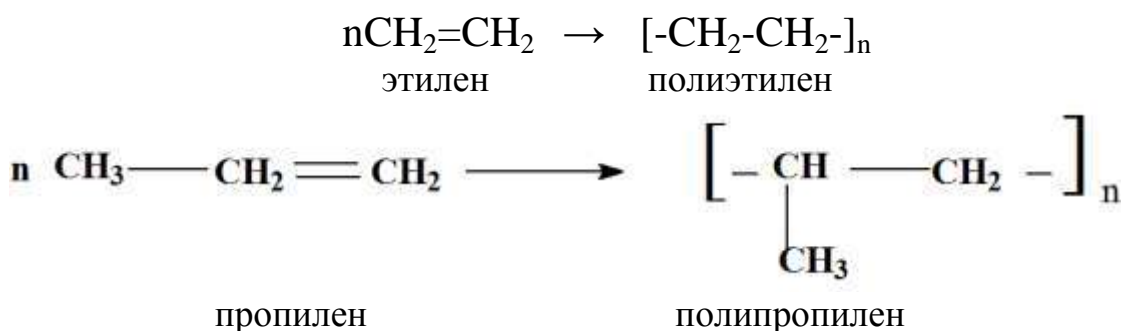
Реакции замещения

Высокотемпературное хлорирование алкенов. При высокой температуре ($>400^\circ\text{C}$) алкены реагируют с хлором с сохранением двойной связи, т. е. протекает реакция замещения водорода:



Реакции полимеризации

Полимеризацией¹⁰ называется реакция соединения одинаковых молекул (мономеров) с образованием нового, сложного вещества с большой молекулярной массой (полимера).



Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется изомерия алкенов? Составьте структурные формулы всех возможных изомеров пентена. Укажите цис- и транс-изомеры.
2. На примере этилена объясните sp^2 -гибридизацию атома углерода.

¹⁰Подробнее о свойствах полимеров смотрите с. 222 данного пособия.

3. Сколько соединений получится при полном гидрировании смеси цис- и транс-бутенов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Сравните продукты реакции гидробромирования бутена-1 и бутена-2, назовите эти продукты. Объясните реакцию гидробромирования бутена-1 с точки зрения правила Марковникова.

5. С помощью какой реакции можно различить два бесцветных вещества: гексана и гексена? Напишите уравнения реакций.

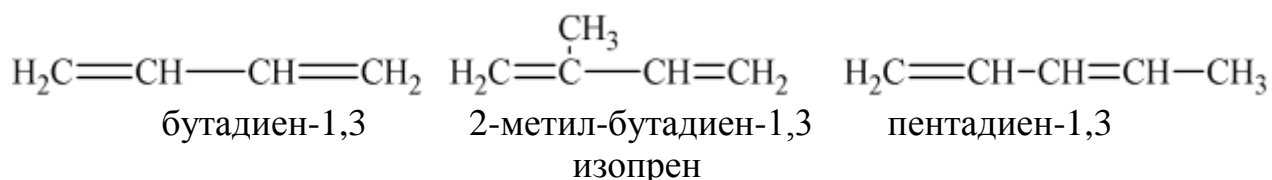
2.3. Диены

Углеводороды, содержащие две двойные связи, называются диены или алкадиены, или диеновые углеводороды. Их общая формула C_nH_{2n-2} .

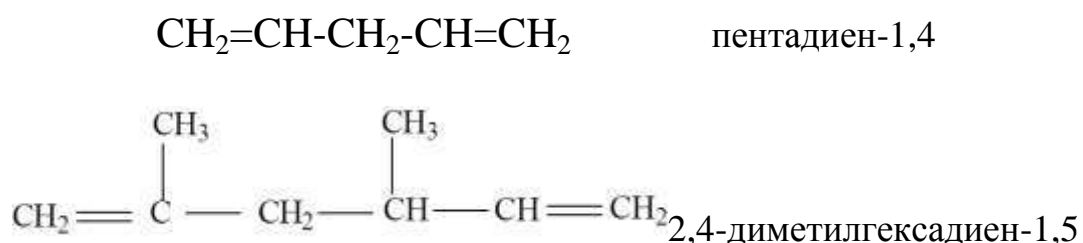
Классификация и номенклатура алкадиенов

Диены делятся на 3 группы:

1. Сопряженные алкадиены – двойные связи разделены лишь одной одинарной связью, например:

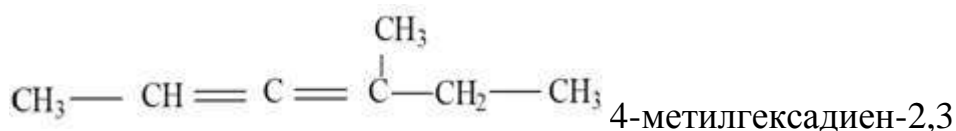


2. Изолированные алкадиены-двойные связи разделены более чем одной одинарной связью:



3. Кумулированные – двойные связи находятся у одного и того же атома углерода:

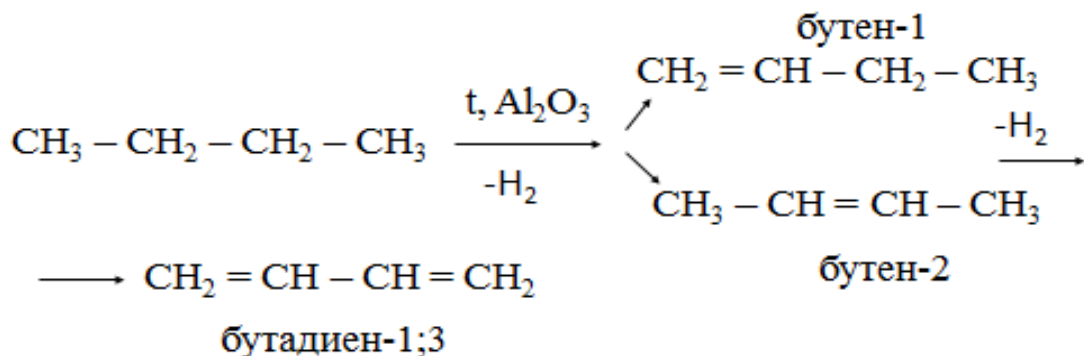




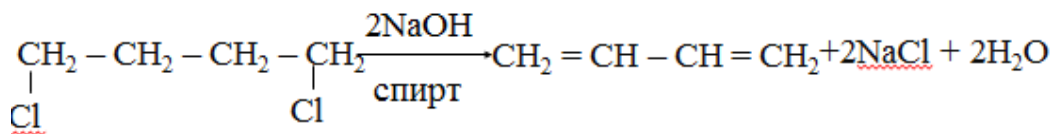
Наибольшее значение имеют алкадиены с сопряженными связями.

Способы получения алкадиенов

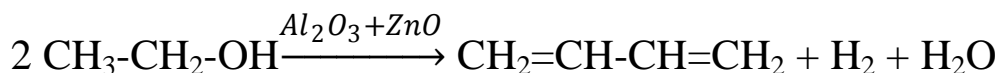
1. Дегидрирование алканов:



2. Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных углеводов:



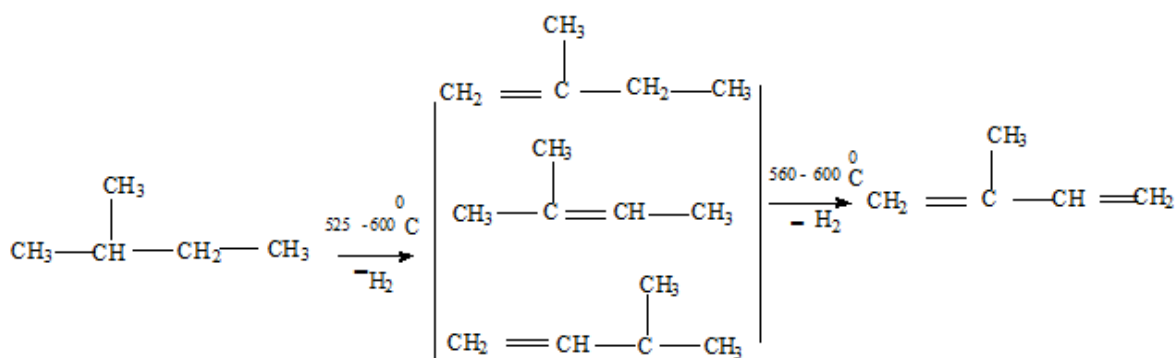
3. Получение 1,3-бутадиена из этилового спирта в присутствии катализатора:



4. Получение 1,3-бутадиена из бутана и бутенов. Дегидрирование в присутствии катализаторов (оксиды хрома и железа, нанесенные на оксид алюминия):



5. Получение изопрена в присутствии катализаторов (оксиды хрома, молибдена и вольфрама на оксиде алюминия):



Физические свойства диенов

Низшие диены – бесцветные легкокипящие жидкости, с ростом молекулярной массы температура кипения возрастает. Плотность диенов меньше 1 г/л, то есть они легче в воды.

Бутадиен – газ с характерным запахом, температура кипения – 4,5 °С, температура плавления –108,9 °С, токсичен.

Плохо растворим в воде, хорошо растворим в спирте, керосине, других органических растворителях.

В воздухе с концентрацией 1,6–10,8 % образует взрывоопасную смесь.

Особенности строения сопряженных алкадиенов

В молекуле бутадиена-1,3 между атомами углерода имеются три σ -связи и две π -связи, образованные четырьмя p -электронами. Происходит перекрывание всех четырех p -орбиталей, образуется единое облако p -электронов, которое находится в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей (рис. 5).

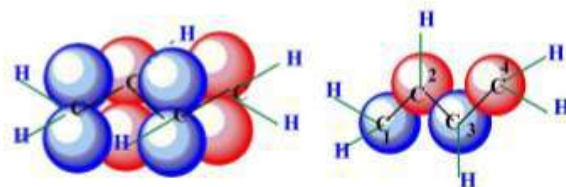


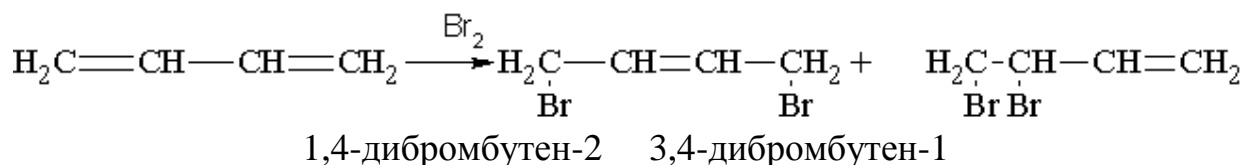
Рисунок 5 – Электронное строение кумулированных диенов

Химические свойства алкадиенов

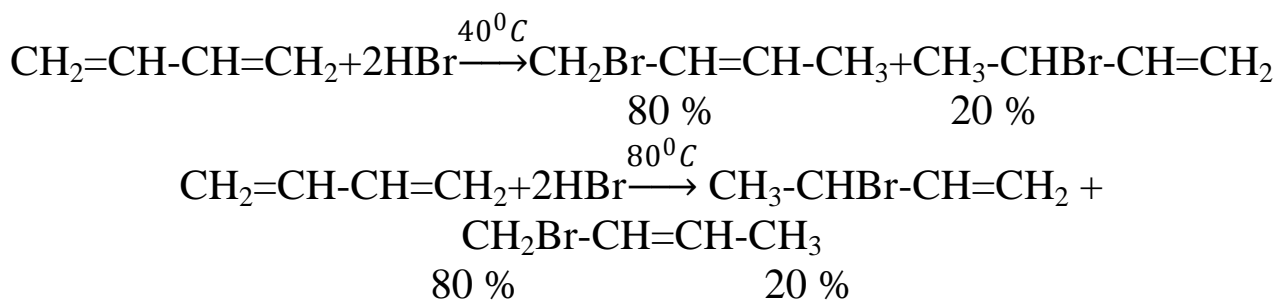
Сопряженные диены – ненасыщенные соединения, для них характерны реакции присоединения. Диены не только присоединяют

различные вещества по одной из двойных связей (1, 2-положению), но и по крайним атомам сопряженной системы (1,4-положению) с перемещением двойной связи.

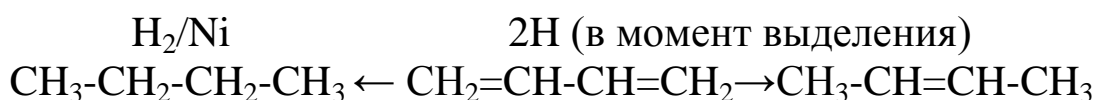
- *Присоединение галогенов.* Cl_2 , F_2 – разрушает молекулу; I_2 – дает неустойчивый продукт:



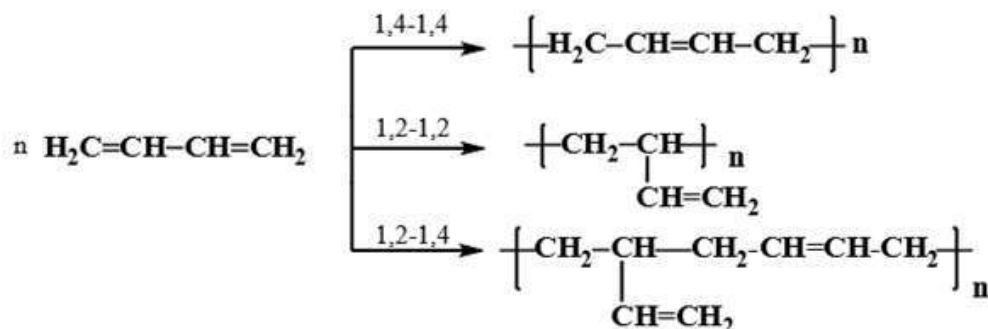
Гидрогалогенирование. Гидробромирования 1,3-бутадиена, проведенное при разных температурах приводит к одним и тем же продуктам, но в разных соотношениях. Соотношение между ними в значительной степени зависит от условий эксперимента:



- *Гидрирование*

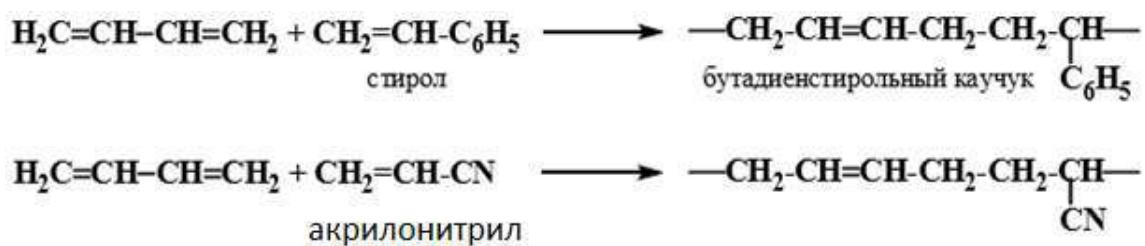


Полимеризация. Важнейшее свойство. Идет при наличии катализатора (AlCl_3 , TiCl_4 + $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$) или света, особенно УФ, иногда и самопроизвольно.



Число мономерных звеньев изменяется от 2 до десятков тысяч.

Сополимеризация – полимеризация, когда мономерами являются молекулы разных веществ.



Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называют диеновыми углеводородами? Напишите изомеры пентадиена, отметьте среди них изомеры с сопряженными и изолированными двойными связями.
2. Укажите вид гибридизации атомов углерода в молекуле бутадиена-1,3. Что такое сопряжение π -связей?
3. Составьте уравнение реакции бромирования пентадиена-1,3. Как будет протекать реакция в избытке брома? Какой конечный продукт можно получить? Назовите все возможные продукты реакции.
4. Приведите уравнение реакции получения бутадиена-1,3 по способу С.В. Лебедева, какой катализатор он использовал?
5. Составьте схему реакции получения изопрена из изопентана. Получите из него изопреновый каучук.

2.4. Алкины

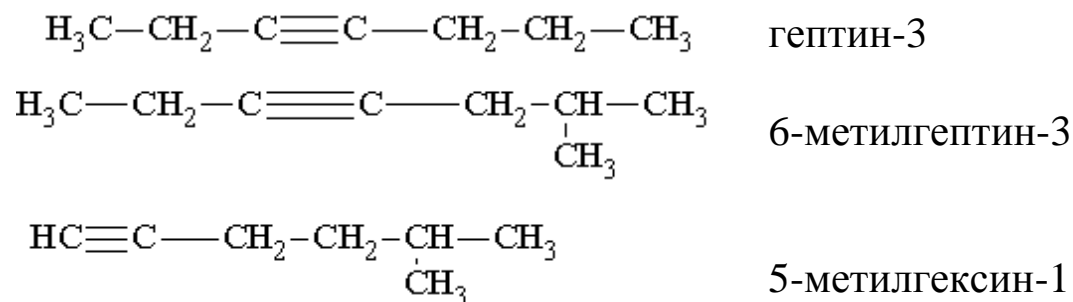
Алкины, или ацетиленовые, – это углеводороды, содержащие тройную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Номенклатура алкинов

Согласно номенклатуре IUPAC, при построении названий алкинов в названиях соответствующих предельных углеводородов суффикс -ан заменяют суффиксом -ин. Только для первого гомолога сохранилось тривиальное название – ацетилен:

C_2H_2	этин (ацетилен)	C_7H_{12}	гептин
C_3H_4	пропин	C_8H_{14}	октин
C_4H_6	бутин	C_9H_{16}	нонин
C_5H_8	пентин	$C_{10}H_{18}$	децин
C_6H_{10}	гексин		

Цепь углеродных атомов нумеруют так, чтоб ненасыщенный атом углерода обозначался наиболее низким номером:



$HC\equiv C-C\equiv CH$ бутадиин

$H_3C-CH=CH-C\equiv C-CH_3$ гексен-2-ин-4

$HC\equiv C-CH=CH-CH=CH_2$ гексадиен-1,3-ин-5.

Углеводородные радикалы, содержащие тройную связь, называются алкильными группами и имеют названия:

$HC\equiv C$ -этинил

$HC\equiv C-CH_2$ -пропаргил.

По рациональной номенклатуре алкины рассматривают как производные ацетилена:

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ метилэтилацетилен (пентин-2)

Химическая связь в алкинах

Атомы углерода у тройной связи посредством sp -гибридных орбиталей образуют σ -связи (1 с атомом водорода и 1 друг с другом) и две π -связи в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 6).

Длина тройной связи примерно 0,121 нм. Энергия $C\equiv C$ связи 836 кДж/моль.

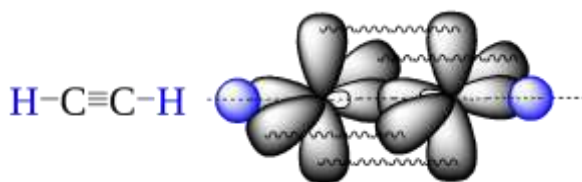


Рисунок 6 – Электронное строение ацетилена

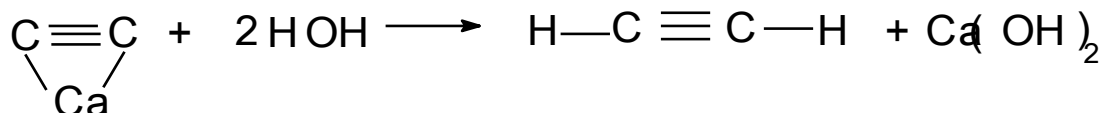
Изомерия

Для алкинов присуща структурная изомерия, связанная со строением углеродной цепи и с положением тройной связи. Геометрическая изомерия отсутствует, так как атом углерода у тройной связи имеет только один заместитель.

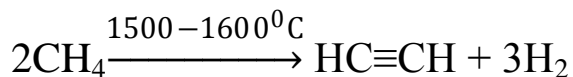
Источники и способы получения алкинов

Ацетилен обнаружен в атмосфере Урана, Юпитера и Сатурна. Низшие (низкомолекулярные) алкины в природе не встречаются. В растительных маслах, грибах и соке некоторых высших растений содержатся полиины. Они обладают антисептическим действием.

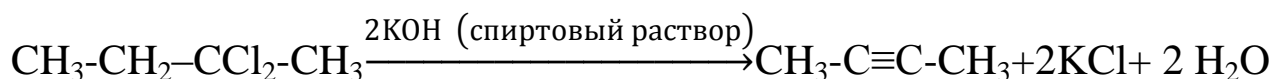
Наибольшее промышленное значение из алкинов имеет ацетилен, его получают разложением карбида кальция водой:



Второй промышленный способ получения ацетилена – термическое разложение (пиролиз) углеводородов состава $\text{C}_1\text{-C}_4$ (газы) или бензина:



В лаборатории алкин можно получить из дигалогенпроизводных алканов.



Физические свойства алкинов

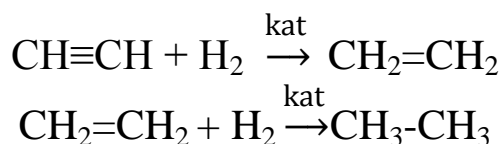
При обычных условиях алкины с C_2H_2 до C_4H_6 – газы, C_5H_8 до $C_{16}H_{30}$ – жидкости, с $C_{17}H_{36}$ – твердые вещества. Ацетиленовые имеют более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах, плохо растворимы в воде, лучше растворяются в органических растворителях. У алкинов наблюдаются те же закономерности изменения температур кипения и плавления, что и у алкенов. Положение тройной связи влияет на значения $E_{кип}$ (например, пентин-1 кипит при $+39,6\text{ }^{\circ}C$, а пентин-2 – при $56,2\text{ }^{\circ}C$).

Химические свойства алкинов

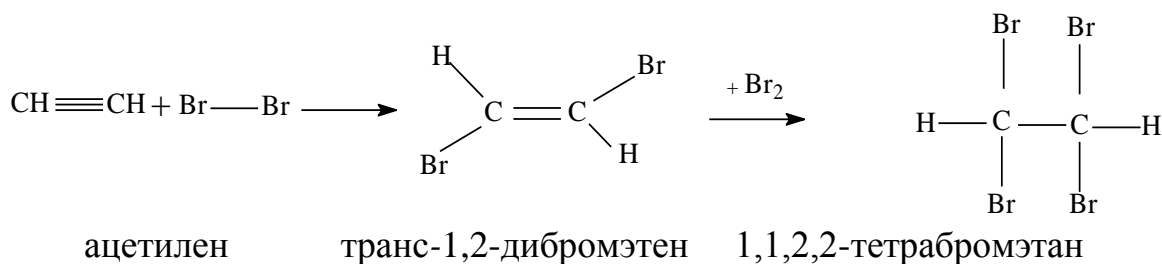
Химическое поведение алкинов связано с наличием в их молекуле тройной связи. Для алкинов характерны реакции присоединения, протекающие ступенчато сначала с образованием алкенов (или их производных), затем алканов. В молекулах алкинов ненасыщенные (sp -гибридизованные) углеродные атомы расположены ближе друг к другу, чем в молекуле алкенов, и обладают повышенной электроотрицательностью. Алкины труднее, чем алкены, присоединяют электрофильные реагенты и легче – нуклеофильные. Реакции замещения S_N связаны кислотными свойствами 1-алкинов их способностью образовывать ацетилениды. Алкины легко полимеризуются, изомеризуются, вступают в реакции конденсации, окисляются.

Реакции присоединения

- *Гидрирование.* Водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) восстанавливает алкины сначала до алкенов, затем до алканов:

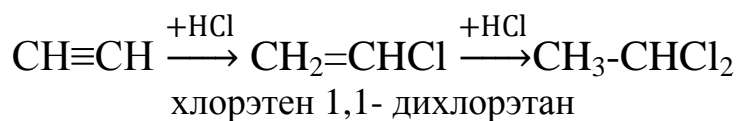


- *Присоединение галогенов (галогенирование).* Присоединение галогенов к тройной связи происходит с меньшей скоростью, чем присоединение к алкенам, на промежуточной стадии образуются транс-изомеры:

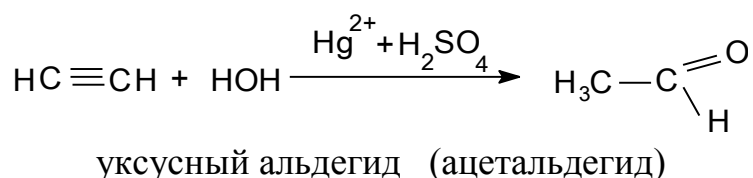


- *Гидрогалогенирование*

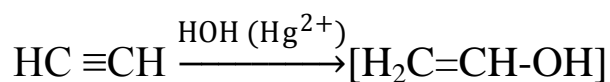
Присоединение галогеноводородов протекает в 2 стадии по правилу Марковникова:



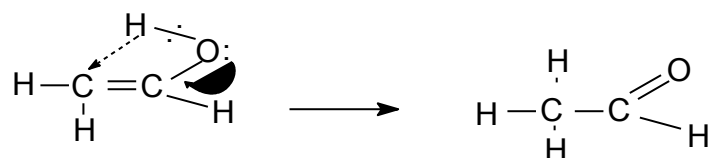
- *Реакция гидратации (присоединение воды).* В присутствии серной кислоты и солей ртути (II) ацетилен легкоприсоединяет воду с образованием уксусного альдегида:



Первая стадия этой реакции – образование неустойчивого винилового спирта:

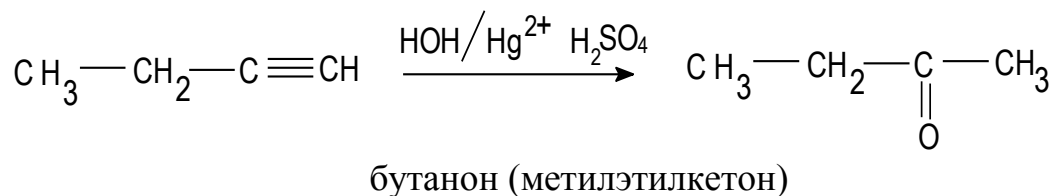


вторая стадия – перегруппировка:

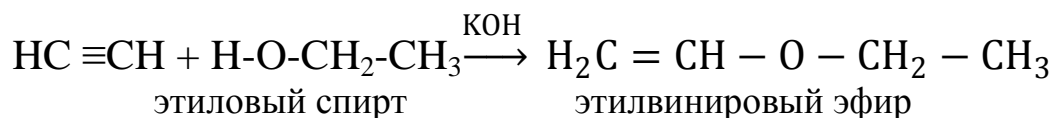


Эту реакцию открыл русский ученый М.Г. Кучеров. Реакция имеет промышленное значение.

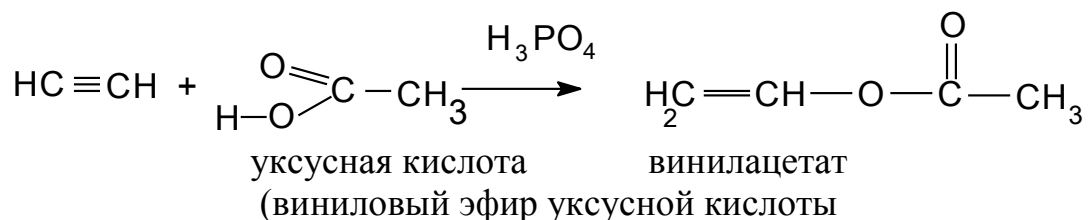
Присоединение воды к гомологам ацетилена идет по правилу Марковникова и приводит к образованию кетонов:



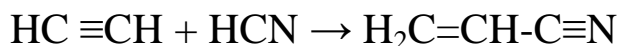
• *Присоединение спиртов.* Условия: при нагревании ацетилена со спиртами и гидроксидом калия под давлением. В результате этой реакции получают непредельные простые эфиры¹¹:



• *Присоединение карбоновых кислот.* В присутствии фосфорной кислоты ацетилен присоединяет уксусную кислоту с образованием винилацетата, который используют для получения полимеров:



• *Присоединение синильной кислоты.* В присутствии катализатора (CuCl_2 и NH_3 раствор) из ацетилена и синильной кислоты образуется акрилонитрил (используется для производства каучука):



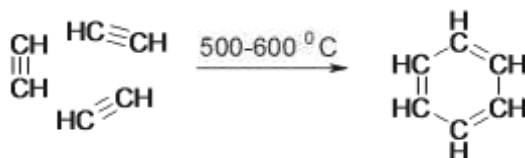
Реакции полимеризации

Ацетилен легко вступает в реакцию полимеризации с образованием, в зависимости от условий реакции и природы

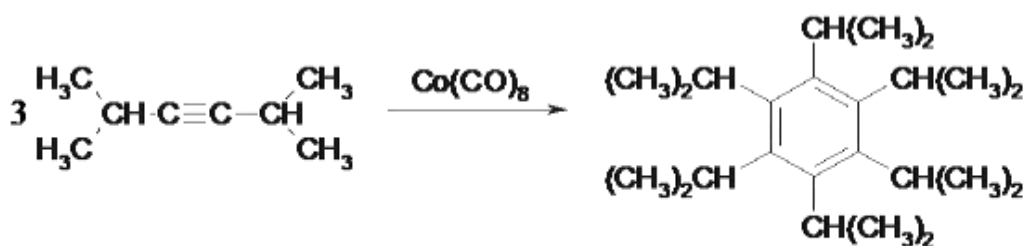
¹¹ Простые эфиры рассматриваются на с. 68 данного пособия.

катализаторов, разнообразных продуктов, которые широко применяются в качестве сырья, для синтеза каучуков, пластических масс, химических волокон, пленкообразующих материалов.

- *Образование бензола.* Реакцию открыли в 1924 г. русские химики Н.Д. Зелинский и Б.А. Казанский. Реакция проходит при температуре 500–600 °С, катализатор – активированный уголь:

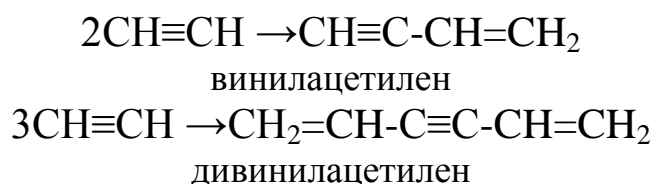


В дальнейшем были разработаны и подобраны катализаторы, позволяющие проводить реакции тримеризации ацетилена и его гомологов в более мягких условиях:

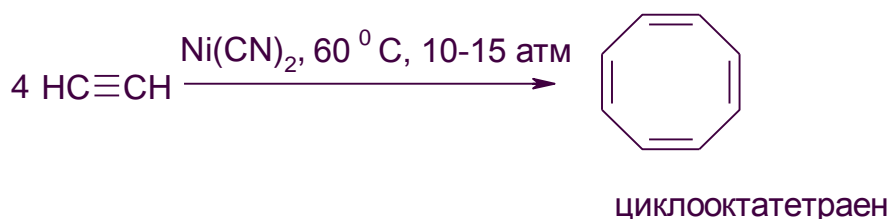


гексаизопропилбензол

- *Образование винилацетилена.* При взаимодействии двух молекул ацетилена в присутствии водного раствора хлоридов меди и аммония получают винилацетилен и дивинилацетилен:

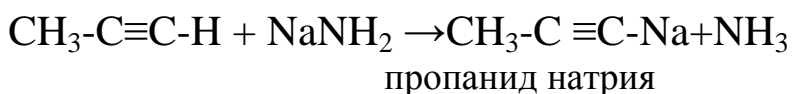
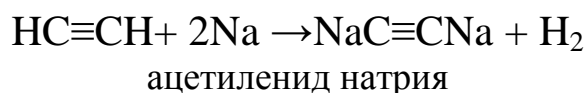


- *Тетрамеризация ацетилена.* Реакция проведена немецким химиком Вальтером Реппе в 1949 г. в одну стадию:

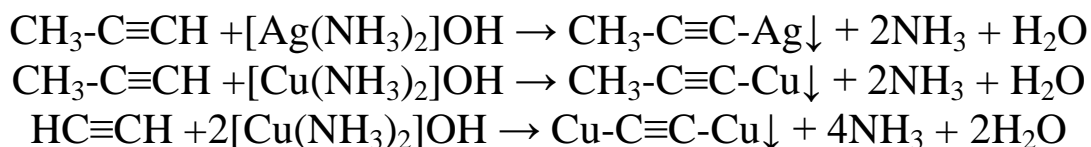


Реакции ацетиленового атома водорода

В алкинах атом водорода у ненасыщенного углеродного атома обладает способностью отрываться в виде протона в присутствии сильных оснований. Таким образом, алкины с концевой тройной связью являются С-Н кислотами, которые при действии натрия или амида натрия могут образовывать соли – алкиниды.

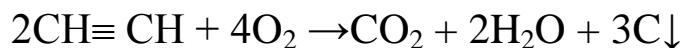


При пропускании алкинов с концевой тройной связью через аммиачный раствор нитрата серебра или оксида меди (I) образуются желтые ацетилениды серебра или красные ацетилениды меди (I). Реакция является качественной на наличие концевой тройной связи:

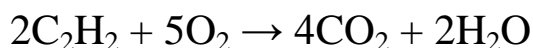


Окисление

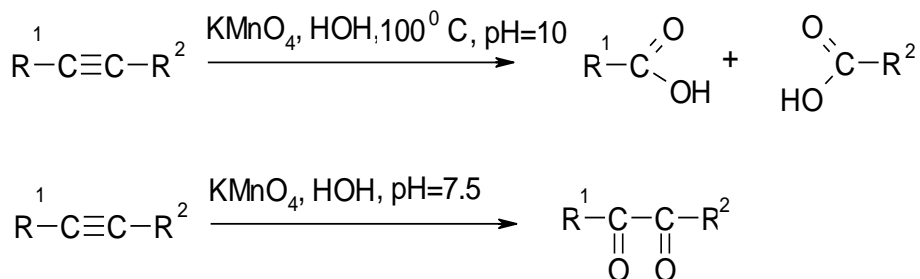
- *Горение.* Алкины горят коптящим пламенем, так как содержат много углерода в соотношении с водородом:



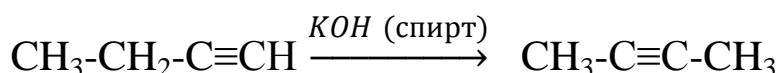
При вдувании кислорода пламя светится. При горении выделяется большое количество теплоты. Так, при горении ацетилена температура пламени достигает 2500 °С.



- *Неполное окисление алкинов.* Алкины более стойки к окислению, чем алкены, окисляются в более жестких условиях, при этом разрушаются С-С связи, и образуются карбоновые кислоты или дикетоны:



Изомеризация. При нагревании в присутствии спиртовых растворов щелочей получают изомеры алкинов (реакция Фаворского):



Вопросы для самоконтроля

1. На примере ацетилена объясните sp-гибридизацию атома углерода. Как объяснить кислотность атома углерода при тройной связи (H-C≡C-H)? Приведите примеры.
2. Приведите схему реакции гидратации ацетилена (реакция М.Г. Кучерова), рассмотрите механизм данной реакции. В чем заключается смысл перегруппировки Эльтекова?
3. Как отличить бутин-1 от бутина-2? Приведите схему реакции.
4. Напишите схему реакции взаимодействия ацетилена с хлороводородом в соотношении 1:1, назовите продукт реакции. Получите из него полимер. Назовите его. Какое применение получил данный полимер?
5. Получите из ацетилена ацетиленид натрия, а из него – бутин-1.

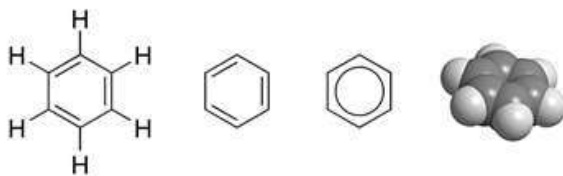
2.5. Арены

Арены, или ароматические углеводороды, большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку из шести атомов углерода (бензольное кольцо), обладающую особыми физическими и химическими свойствами.

Арены бывают одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и многоядерные.

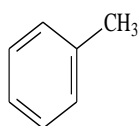
Рассмотрим одноядерные ароматические соединения подробнее.

Первый представитель класса аренов – бензол C_6H_6 . Бензол был выделен Майклом Фарадеем в 1825 г. В 1865 г. Фридрих Август Кекуле приписал циклическую структуру бензолу.

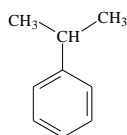


Номенклатура

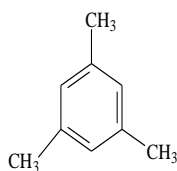
Для многих аренов применяются рациональные (исторические) названия. По номенклатуре IUPAC ароматические углеводороды рассматриваются как производные бензола, положение заместителей указывают цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, были наименьшими:



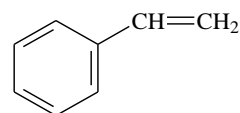
метилбензол
(толуол)



изопропилбензол
(кумол)

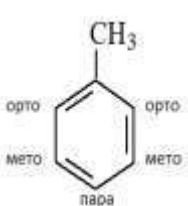


1,3,5-триметилбензол
(мезителен)

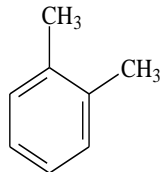


винилбензол
(стирол)

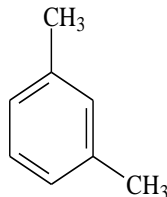
В случае двух заместителей вместо цифр часто пользуются приставками 1,2 – орто; 1,3 – мета и 1,4 – пара:



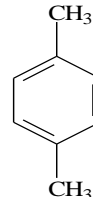
о-ксилол
(1,2-диметилбензол)



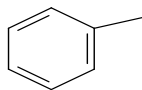
м-ксилол
(1,3-диметилбензол)



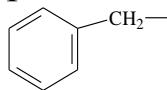
п-ксилол
(1,4-диметилбензол)



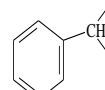
Для наименования аренов, имеющих сложную боковую цепь или несколько бензольных ядер, их рассматривают как производные алифатических углеводородов, содержащих ароматический радикал (Ar). Название ароматических радикалов:



фенил (Ph)



бензил



бензилиден

Химическая связь в аренах

Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный шестиугольник со сторонами 0,140 нм (длина простой С–С связи 0,154 нм, двойной – 0,134 нм). Каждый атом углерода связан соодним атомом водорода, длина С–Н связи – 0,109 нм. Углы, образованные связями Н–С–С и С–С–С, равны 120 °С (рис. 7, а). Молекула бензола неполярна. Все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т. е. из четырех (одна s- и три p-орбитали) гибридных только три (s и 2p) орбитали. Следовательно, каждый атом углерода отдает три электрона, но связан с соседними углеродными атомами (рис. 7, б). У каждого атома углерода остается по одной p-орбитали, перпендикулярной плоскости кольца. Шесть p-орбиталей образуют единую устойчивую замкнутую циклическую π -систему (рис. 7, в), дополнительно связывая углеродные атомы, электронное облако которой расположено под и над бензольным кольцом. Поэтому в молекуле бензола, по существу, нет ни одинарных, ни двойных связей.

Для бензола характерно явление кругового сопряжения; необходимое условие его – параллельность орбиталей p-электронов, образующих π -систему. Поэтому углерод-углеродные связи в молекуле бензола обладают повышенной прочностью. Отсюда и особенности в физических свойствах и химическом поведении бензола.

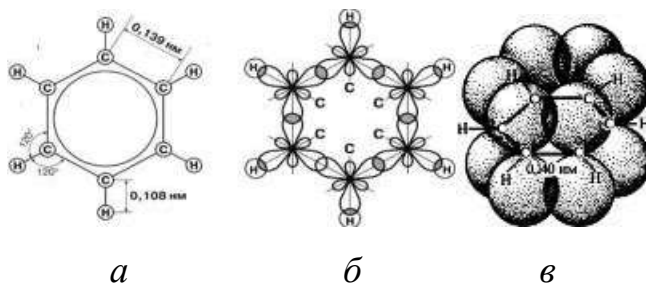
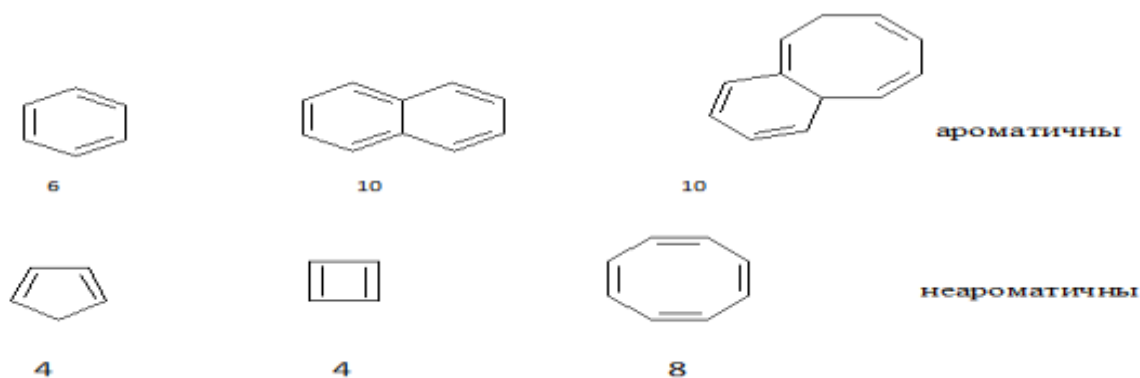


Рисунок 7 – Электронное строение молекулы бензола:

а – структура молекулы; б – положение σ -связей; в – круговое сопряжение p-орбиталей с образованием делокализованной π -связи

Ароматичность – это повышенная термодинамическая устойчивость, а также способность легко вступать в реакции замещения, а не присоединения.

В 1935 г. Эрх Хюккеля на основе квантово-химических расчетов установил правило $4n+2$. Система является ароматической, если она плоская, замкнутая и содержит $4n+2$ делокализованных p-электрона. Например:



Изомерия

Однозамещенные бензолы не имеют изомеров, изомерия ди- и полизамещенных бензола связана с различным расположением заместителей и их строением

Источники и способы получения аренов

1. Многие нефти содержат значительное количество ароматических углеводородов. Переработка нефти это основной источник получения ароматических углеводородов. Крекинг увеличивает их содержание. Выделение ароматических углеводородов из продуктов коксования каменных углей – наиболее старый способ их получения (рис. 8).

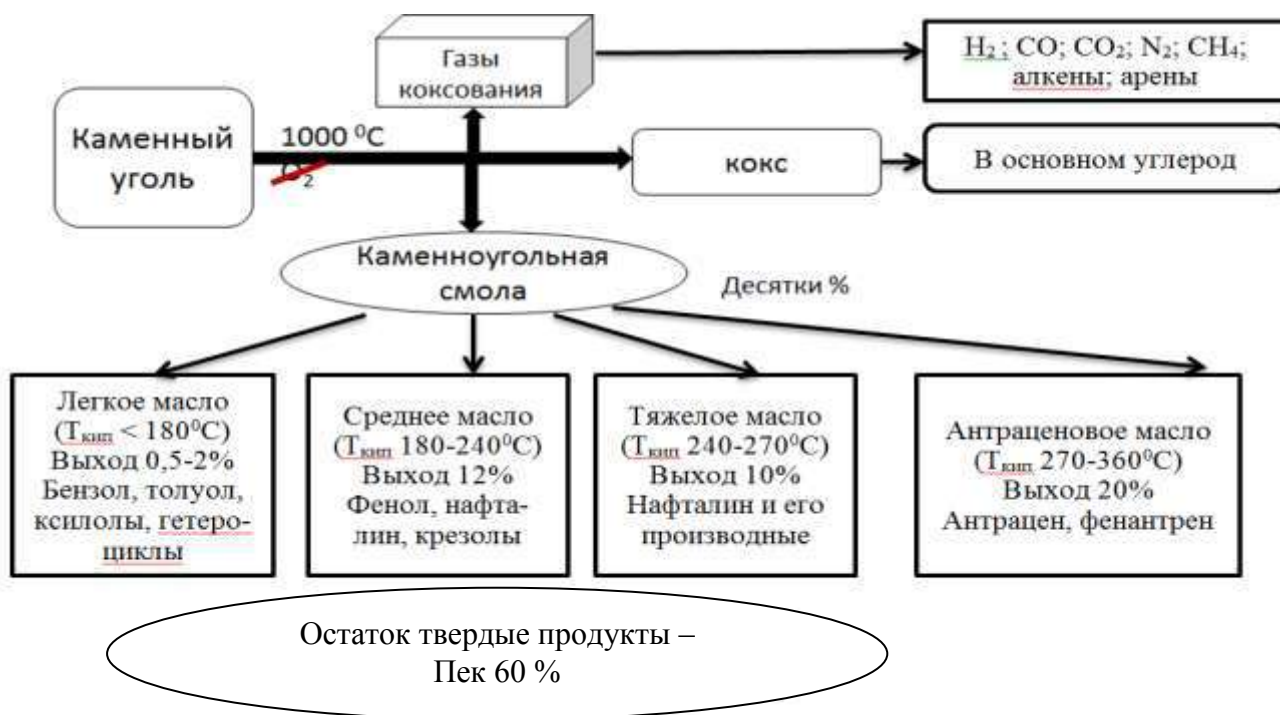
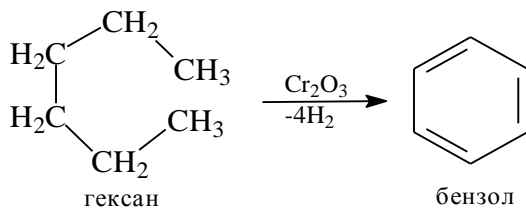
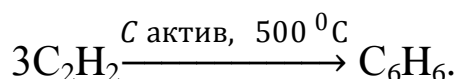


Рисунок 8 – Продукты коксования каменного угля

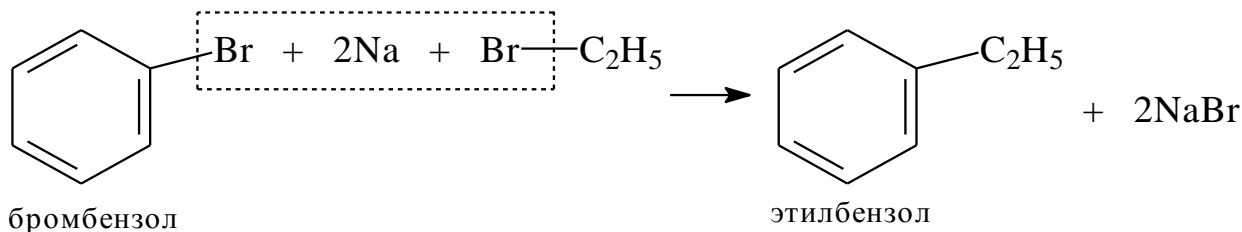
2. Ароматизация алканов идет в присутствии катализаторов (оксиды хрома, ванадия, молибдена):



3. Синтез из ацетилена:



4. Получение гомологов бензола. Взаимодействие ароматических и алифатических галогенпроизводных с металлическим натрием (реакция Вюрца-Фиттига):



5. Алкилирование аренов галогенпроизводными и олефинами (реакция Фриделя-Крафтса)¹².

Физические свойства аренов

Низшие члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости. С увеличением молекулярного веса $T_{\text{пл}}$ возрастает. Легче воды и в воде не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях. Большинство аренов токсичны.

Химические свойства аренов

В молекулах одноядерных ароматических углеводородов различают две части: ароматическое ядро и боковую цепь. Химические свойства одноядерных ароматических углеводородов

¹²Реакция рассмотрена в химических свойствах аренов.

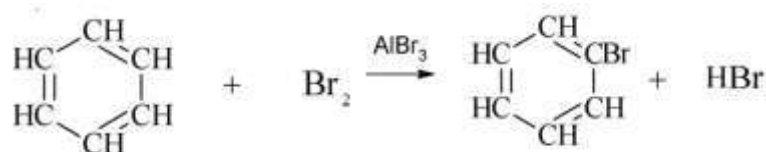
определяются наличием и особенностями химического поведения этих двух компонентов молекулы, а также их взаимным влиянием друг на друга.

Для ароматического ядра вследствие особенностей его строения характерны, в первую очередь, реакции электрофильного замещения (S_E); реакции присоединения, окисления протекают значительно труднее.

Поведение боковой цепи зависит от ее строения. Нередко одни и те же реагенты могут взаимодействовать и с ароматическим ядром, и с боковой цепью. В этих случаях направление атаки будет зависеть от условий реакции.

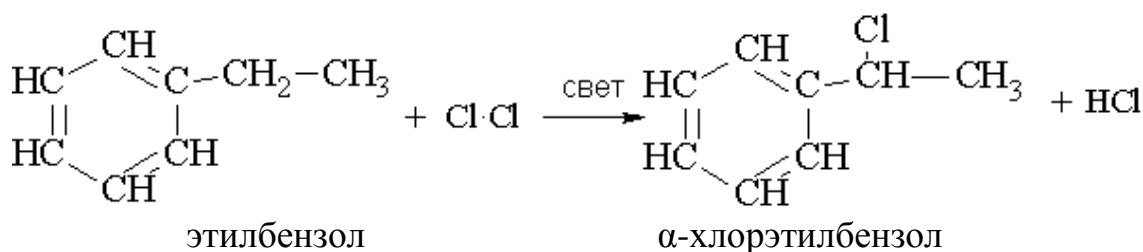
Реакции замещения

- *Галогенирование.* В присутствии катализатора ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$) атом водорода бензольного кольца замещается на атом галогена:

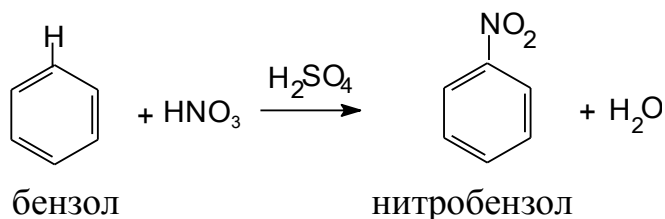


Хлор замещает водород активнее, чем бром, с иодом реакция не идет, а фтор разрушает бензольное кольцо.

У гомологов бензола в отсутствии катализатора, при нагревании или под действием света галогены замещают атомы водорода в боковой цепи преимущественно в α -положении (ближайшем к ароматическому ядру):



- *Нитрование бензола.* Под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь) атомы водорода бензольного кольца замещаются на нитрогруппу:

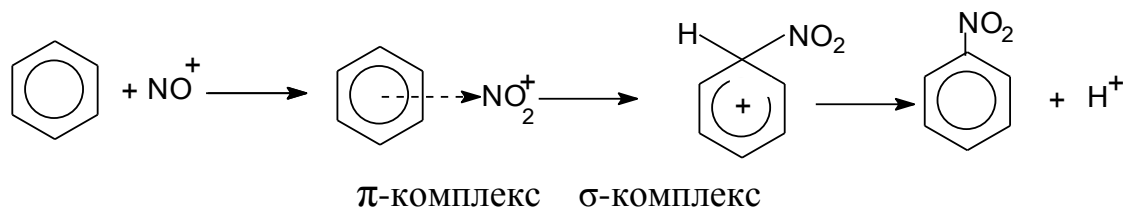


На примере этой реакции рассмотрим механизм реакции электрофильного замещения для ароматических соединений.

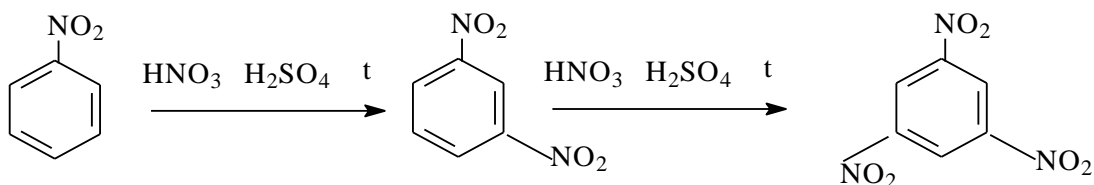
Смесь концентрированных азотной и серной кислот ионизируется с образованием катиона нитрония:



Катион нитрония притягивается к молекуле бензола, присоединяется к ядру ароматического углеводорода и с шестью электронами π -облака образует π -комплекс. Ароматическая система разрушается, два из шести электронов локализуются у одного из углеродных атомов, образуя σ -связь с заместителем (нитро-группой). Четыре оставшихся электрона распределяются около пяти атомов углерода, образуется катион, который называется σ -комплекс. Далее σ -комплекс отщепляет протон (H^+), восстанавливая ароматичность. Образуется нитробензол.

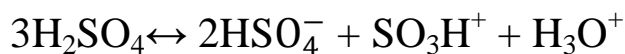


При более жестких условиях (нагревание), 1,3-динитробензол и 1,3,5 тринитробензол, т. е. нитрогруппа замещает водород в мета-положении:

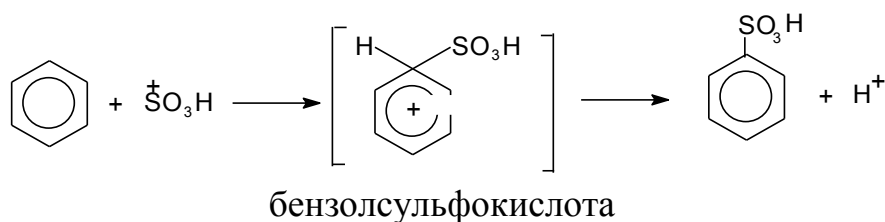


- **Сульфирование.** При действии на бензол очень концентрированной H_2SO_4 или олеума (раствора SO_3 в H_2SO_4) атом водорода аро-

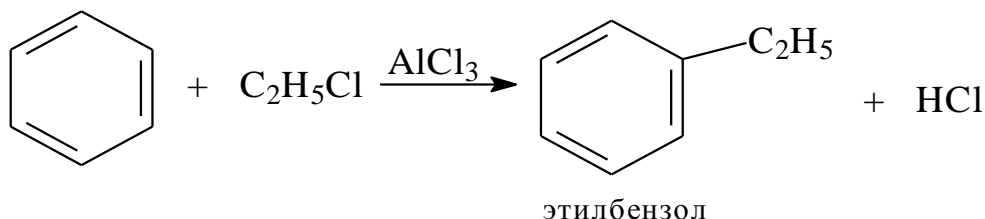
матического кольца замещается на сульфогруппу. Сульфированию предшествует образование электрофильного агента – катиона гидросульфония (SO_3H^+):



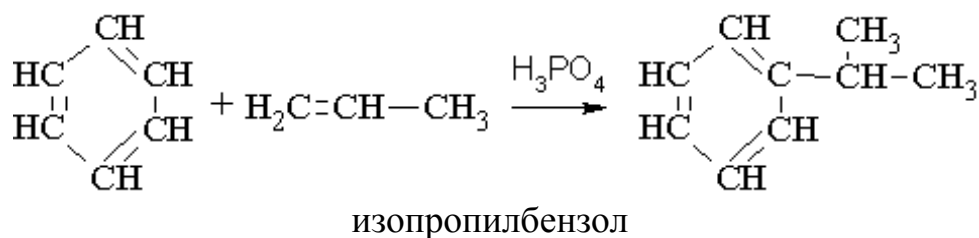
Далее по механизму S_E идет образование сульфоокислоты:



- *Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса).* Бензол в присутствии безводного хлорида алюминия взаимодействует с галогенпроизводными алканов, атом водорода замещается на алкильный радикал и получаются гомологи бензола:

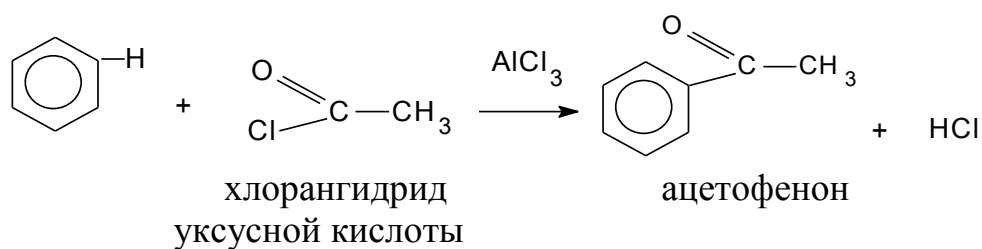


В присутствии кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3) бензол и его гомологи алкилируются алкенами:



- *Ацилирование (введение остатка кислоты).* Взаимодействие аренов с ангидридами или хлорангидридами кислот¹³ в присутствии катализатора AlCl_3 приводит к образованию производных ароматических кислот:

¹³Подробнее об этих соединениях на с. 153 данного пособия.

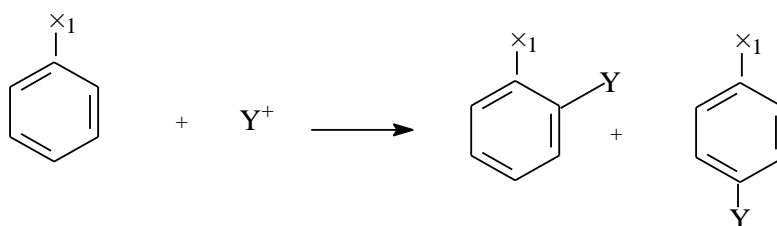


В молекуле бензола все шесть атомов углерода совершенно равноценны, поэтому не важно, у какого из них водород замещается на электрофильную частицу. Иначе идет замещение в соединениях, когда в молекуле бензола уже присутствует один заместитель.

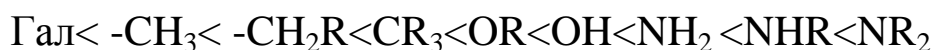
В зависимости от природы заместителя при электрофильном замещении монозамещенных ароматических углеводородов могут образовываться три типа дизамещенных продуктов – орто-, пара- и мета-изомеры.

Заместители, в зависимости от того, куда они направляют вхождение второго заместителя, делятся на две группы – заместители первого и второго рода.

Заместители первого рода – X_1 направляют второй электрофильный заместитель в орто- и пара-положение

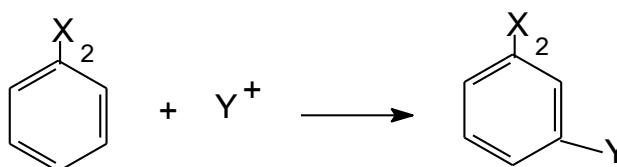


К заместителям первого рода относятся:



Заместители X_1 , кроме галогенов, увеличивают скорость вхождения второго электрофильного реагента (активирующие заместители).

Заместители второго рода – X_2 направляют второй электрофильный заместитель в мета-положение и затрудняют вхождение второго реагента (деактивирующие заместители):



К заместителям второго рода относятся:



Влияние заместителей первого и второго рода объясняется смещением электронной плотности бензольном ядре (индуктивный и мезомерный эффект), что видно на схеме (рис. 9).

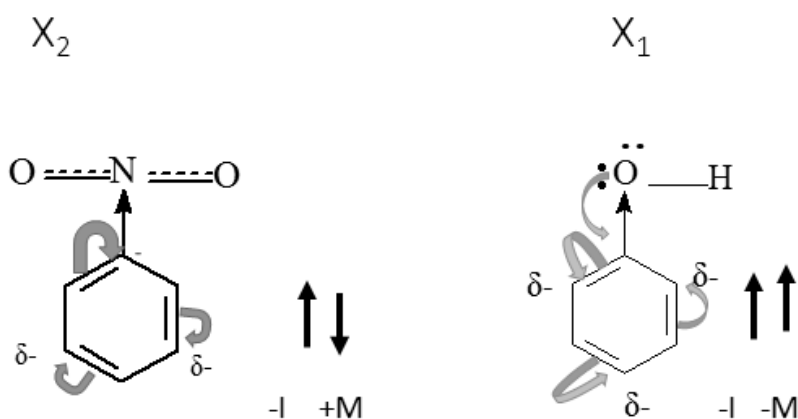
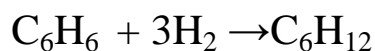


Рисунок 9 – Распределение электронной плотности в бензольном ядре под влиянием заместителей первого и второго рода

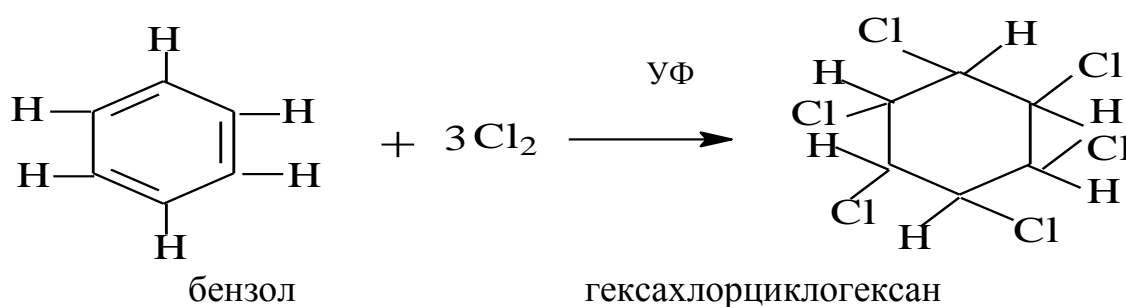
Реакции присоединения к бензолу

Арены с трудом вступают в реакции присоединения. Они идут при более жестких условиях, чем реакции замещения.

- **Гидрирование.** В присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd) при нагревании 100–150 °С бензол присоединяет 6 атомов водорода, превращаясь в циклогексан:

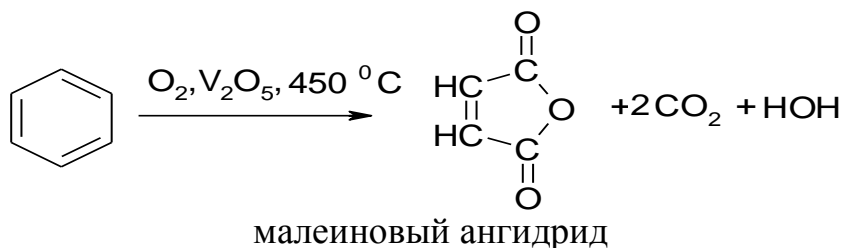


Присоединение галогенов. Реакция проходит под действие ультрафиолетовых лучей:

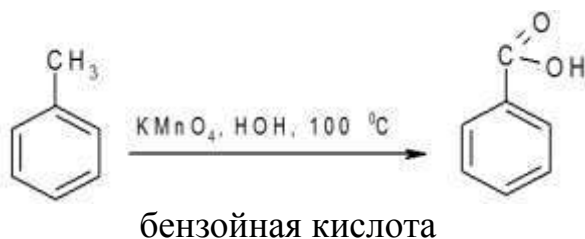


Окисление ароматических углеводов

Бензол устойчив к действию окислителей. Даже при длительном кипячении с раствором KMnO_4 он почти не окисляется. Однако в более жестких условиях бензольное кольцо все же подвергается окислительному расщеплению:



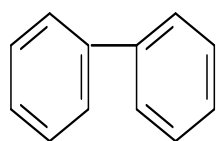
Гомологи бензола менее устойчивы к действию окислителей, при этом изменения идут в углеводородном радикале, а не в бензольном ядре:



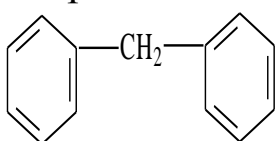
Полициклические (многоядерные) ароматические соединения

Многоядерные арены содержат два или более бензольных ядра. Бензольные кольца соединяются посредством цепочки из углеродных атомов (неконденсированные) или непосредственно по грани кольца (конденсированные). Полициклические ароматические соединения – это кристаллические вещества, чаще белого цвета, не растворимые в воде, растворяются в органических неполярных растворителях. Многие имеют специфический запах. Для них, как и для бензола, характерны реакции замещения. Ниже приведены формулы наиболее распространенных многоядерных ароматических углеводов.

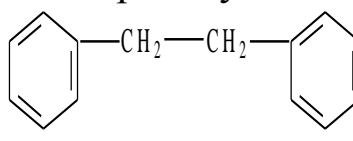
Неконденсированные многоядерные углеводороды



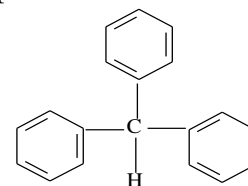
дифенил



дифенилметан

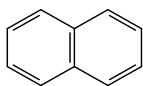


1,2-дифенилэтан

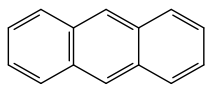


трифенилметан

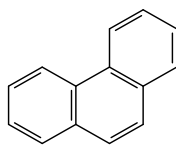
Конденсированные многоядерные углеводороды



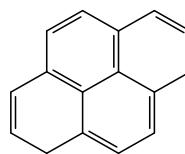
нафталин



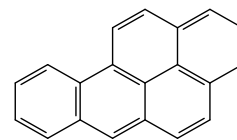
антрацен



фенантрен



пирен



бензпирен

Отдельные представители ароматических углеводородов

Бензол – бесцветное жидкое вещество со специфическим запахом. Токсичен. В больших дозах вызывает тошноту и головокружение, а в тяжелых случаях отравление заканчивается смертельным исходом. Сильный канцероген. Предельно допустимая концентрация в воздухе (ПДК) – 5 мг/м^3 .

Толуол – бесцветная горючая жидкость, по запаху напоминающая бензол. Толуол, как и другие гомологи бензола, очень токсичен, его длительное воздействие может привести к необратимым поражениям центральной нервной системы, кроветворных органов и создать предпосылки для возникновения энцефалопатии. Толуол обладает также канцерогенным действием. Предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе – $0,05 \text{ мг/л}$.

Дифенил – бесцветные или белые кристаллы со специфическим запахом. Промежуточный продукт при производстве красителей; негорючих трансформаторных масел, применяют его как слабый фунгицид для пропитки бумаги, используемой при упаковке цитрусовых. Гидроксидифенилы – антисептики при выделке кож. Пыль бифенила раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательные пути, ПДК в воздухе – 1 мг/м^3 .

Дифенилметан – бесцветные прозрачные кристаллы с запахом герани. Используют как растворитель в лакокрасочной промышленности, отдушку для мыла, для синтеза пестицидов, фунгицидов и бактерицидов.

1,2-дифенилэтан – бесцветное кристаллическое вещество. Из него так же синтезируют пестициды.

Трифенилметан. Используется для синтеза красителей (фуксин, фенолфталеин, бромкрезоловый зеленый)

Нафталин – твердое кристаллическое вещество с характерным запахом. Производные нафталина применяют для получения красителей и взрывчатых веществ; в медицине как инсектицид моли в быту.

Токсичен, длительное воздействие нафталина может вызвать повреждение или разрушение красных кровяных телец. Нафталин обладает канцерогенными свойствами, вызывает рак у людей и животных.

Антрацен – сырье для получения антрахинона, многочисленных красителей, например, ализарина. В виде кристаллов применяется как сцинтиллятор. Пыль антрацена пожароопасна. При ее вдыхании наблюдается отек век, раздражение слизистых оболочек, жжение и зуд кожи. ПДК – 0,1 мг/м³.

Фенантрен – блестящие бесцветные кристаллы. Фенантреновая структура входит в состав многих биологически активных соединений: стероидов, витаминов, гормонов. Применяется при производстве красителей. Является стабилизатором взрывчатых веществ. Длительный контакт с фенантреном приводит к снижению содержания гемоглобина в крови и вызывает лейкоцитоз. Фенантрен, содержащийся в сигаретном дыме, может разрушать ДНК после попадания в кровь. ПДК 0,8 мг/м³.

Пирен применяют в производстве нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, его монокристаллы используют для изготовления сцинтилляционных счетчиков. Впервые пирен был получен из каменного угля, в котором его содержание может достигать 2 %. Пирен образуется в результате различных процессов горения. При работе двигателя внутреннего сгорания автомобиля образуется около 1 мкг на 1 км. Пирен токсичен, раздражает кожу, дыхательные пути и глаза. ПДК – 0,1 мг/м³.

Бензпирен – желтые пластинки и иглы. Чрезвычайно токсичен, является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Бензпирен оказывает мутагенное действие. Предельно допустимая среднесуточная концентрация бензпирена в воздухе – 10⁻⁹ г/м³.

Образуется это вещество при сгорании углеводородного жидкого, твердого и газообразного топлива. В окружающей среде накапливается преимущественно в почве, меньше – в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает свое движение дальше в трофической цепи. Основными источниками бензпирена, потребляемого человеком, являются окружающий воздух, табачный дым, сжигание древесины, угля или других биомасс, автомобильный транспорт, асфальт, каменно-угольные смолы. В каждой сигарете содержится

0,05–0,09 мкг бензпирена. Основными пищевыми источниками этого вещества являются злаки, масла и жиры, копченые продукты.

Вопросы для самоконтроля

1. Какое противоречие существует между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола? Как это противоречие объясняет электронная теория?
2. Составьте схемы реакций следующих превращений:



3. Напишите изомеры 1,2-диметилбензола, назовите их, отметьте среди них орто-, пара- и мета- изомеры.
4. Какие вещества образуются при окислении этилбензола KMnO_4 ? Ответ обоснуйте, назовите продукты реакции.
5. Составьте схемы реакций замещения при взаимодействии толуола с хлором в различных условиях: а) в присутствии катализатора AlCl_3 ; б) при освещении. Какую роль играют условия, в которых протекают реакции?

2.6. Нефть и ее переработка¹⁴

Нефть – жидкое, горючее полезное ископаемое, в состав которого входят углеводороды с примесью воды с растворенными в ней солями и соединениями, содержащими азот, серу, кислород.

Состав нефти различается в зависимости от месторождения.

Переработка нефти с целью получения веществ, входящих в ее состав, включает несколько стадий.

- Подготовка – удаление воды и солей.
- Простая перегонка – разделение на фракции (погоны) по температуре кипения. Продукты используют как топливо и сырье для дальнейшей переработки.
- Крекинг – увеличивается выход низкокипящих фракций.
- Риформинг – изомеризация алканов, циклизация.

Простая перегонка основана на различии температур кипения углеводородов. Обычно нефть разделяют на следующие фракции:

¹⁴Для самостоятельного изучения.

- *Газовая* ($T_{\text{кип}}$ до 40 °С) содержит нормальные и разветвленные алканы до C_5 , в основном пропан и бутаны.
- *Бензин авиационный* ($T_{\text{кип.}}$ 40–180 °С) содержит углеводороды C_6 – C_{10} . В бензине обнаружено более 100 индивидуальных соединений, в число которых входят нормальные и разветвленные алканы, циклоалканы и арены.
- *Реактивное топливо* ($T_{\text{кип.}}$ 150–280 °С).
- *Керосин* ($T_{\text{кип.}}$ 110–300 °С) содержит углеводороды C_7 – C_{14} .
- *Дизельное топливо* ($T_{\text{кип.}}$ 200–330 °С), в состав которого входят углеводороды C_{13} – C_{18} .
- *Смазочные масла* ($T_{\text{кип.}}$ 340–400 °С) содержат углеводороды C_{18} – C_{25} .
- *Парафин* ($T_{\text{кип.}}$ 320–500 °С) содержит углеводороды C_{25} – C_{38} , из которых выделяют вазелин.
- Остаток после перегонки обычно называют *асфальтом* или *гудроном*.

Хотя нефть является наиболее ценным природным источником химического сырья, до сих пор основное количество нефти и нефтепродуктов сгорает в двигателях внутреннего сгорания (бензин), дизелях и реактивных двигателях (керосин).

Бензины различного происхождения по-разному ведут себя в двигателях внутреннего сгорания. Стремясь к максимальному повышению мощности двигателя при малых габаритах и массе, стараются увеличить степень сжатия горючей смеси в цилиндре. Однако в быстроходных четырехтактных двигателях, работающих с принудительным зажиганием, при этом иногда происходит преждевременное воспламенение смеси – *детонация*. Она снижает мощность мотора и ускоряет его износ. Это явление связано с составом жидкого топлива, так как углеводороды разного строения при использовании их в качестве моторного топлива ведут себя различно. Наихудшие показатели – у алканов нормального строения.

За стандарт горючего вещества с большой способностью к детонации принят нормальный гептан. Чем больше разветвлена углеродная цепь углеводорода, тем лучше протекает сгорание его в цилиндре и тем большей степени сжатия горючей смеси можно достичь. В качестве стандарта моторного топлива принят 2,3,4-триметилпентан, имеющий техническое название *изооктан*, с хорошими антидетонационными свойствами. Составляя в различных пропорциях смеси этого октана с *н*-гептаном, сравнивают их

поведение в моторе с поведением испытуемого бензина. Если смесь, содержащая 70 % изооктана, ведет себя так же, как исследуемый бензин, то говорят, что последний имеет октановое число 70.

Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценны топлива с нормальной цепью углеродных атомов, обладающие наиболее низкой температурой воспламенения. Эту характеристику принято оценивать *цетановым числом*. Цетановое число 100 имеет углеводород $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, ацетановое число 0 имеет 1-метилнафталин.

Крекинг нефти. Первичная переработка нефти перегонкой без разложения позволяет получать разнообразные топливные продукты. Однако количество и качество получаемых продуктов связано с содержанием в данной нефти соответствующих фракций и их химическим составом. Поэтому наряду с прямой перегонкой в нефтеперерабатывающей промышленности получили очень широкое распространение процессы вторичной переработки газов, различных дистиллятов и нефтяных остатков, позволяющие увеличить выход бензинов и улучшить их качество. Среди многочисленных современных процессов нефтепереработки, главным образом каталитических, сохраняет свое значение и чисто термический метод деструктивной переработки – *крекинг*.

Наиболее перспективны методы каталитического крекинга (на алюмосиликатных катализаторах). При каталитическом крекинге, помимо превращения длинных углеводородов в алканы и алкены с короткими цепями, происходит изомеризация углеродного скелета с образованием преимущественно разветвленных молекул.

Этот процесс приводит к получению бензинов с более высоким октановым числом. Если простая перегонка нефти дает не более 20 % бензина, то в случае применения каталитического крекинга его количество может достигать 80 %.

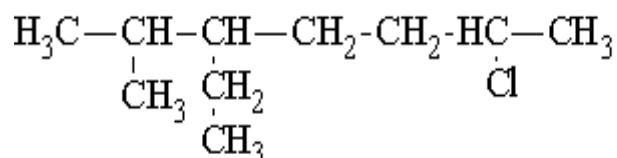
Первоначально процесс крекинга разрабатывался и осуществлялся для получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола, необходимых для производства разнообразных химических продуктов. Одно из важнейших назначений крекинга, помимо получения высокооктанового бензина, получение газообразного непредельного сырья (этилен, пропилен, бутилены) для химической переработки. Сырьем для крекинга теперь служат не только нефтяные фракции, но и природные газы, так как в условиях крекинга может происходить не только разрыв связей C-C, но и образование новых.

2.7. Галогенпроизводные углеводородов

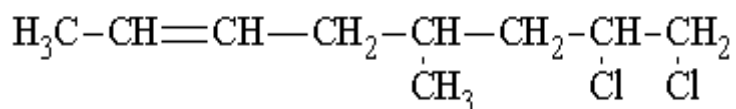
К галогенопроизводным углеводородов относят соединения, у которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов – F, Cl, Br, I.

Номенклатура и изомерия

По номенклатуре IUPAC названия галогенпроизводных строятся аналогично названиям углеводородов, указывается порядковый номер углеводорода, с которым связан галоген, считая от наименьшего (по рациональной номенклатуре название складывается из названия углеводородного радикала и галогена с суффиксом -ид). Например:



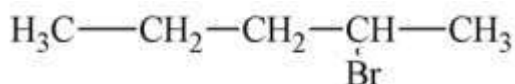
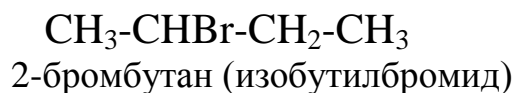
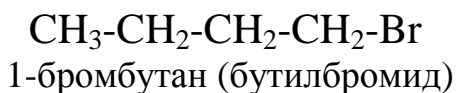
2-хлор-6-метил-5-этилгептан (2-хлорид 6-метил-5-этилгептана)



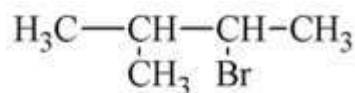
1,2-дихлор-4-метилоктен-6

Для некоторых галогенпроизводных остались общепринятыми тривиальные (исторические) названия: CHCl_3 – хлороформ, CHI_3 – иодоформ, CCl_4 – четыреххлористый углерод.

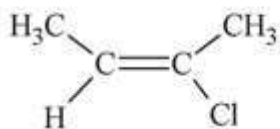
Изомерия галогенпроизводных связана со строением углеводородного скелета и положением галогена.



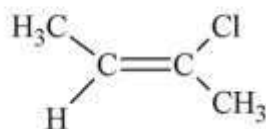
2-бромпентан



2-бром-3-метилбутан



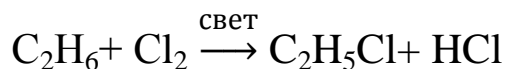
цис-2-хлорбутен-2



транс-2-хлорбутен-2

Способы получения галогенпроизводных

1. Действие галогенов на алканы при облучении светом:



2. Хлорирование алкенов при высоких температурах (400–500 °C) в паровой фазе:



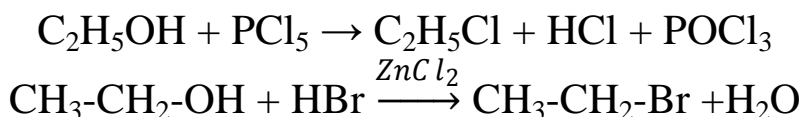
3. Галогенирование алкенов и алкинов:



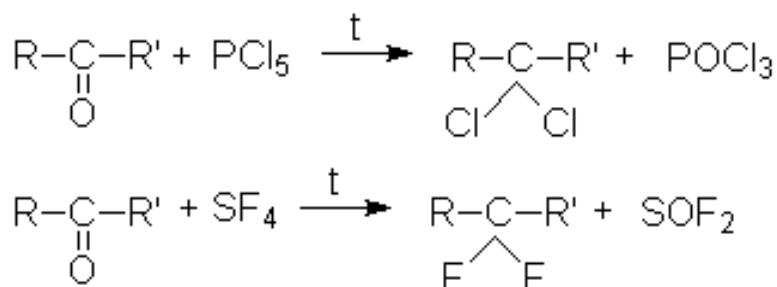
4. Присоединение галогеноводородов к алкенам:



5. Получение из спиртов. При действии на спирты PCl_5 , SOCl_2 или галогеноводородов (в присутствии водоотнимающих веществ) гидроксогруппа спиртов замещается на галоген:

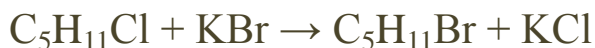


6. Взаимодействие галогенангидридов кислот (PCl_5 , PBr_5 , SF_4) с альдегидами и кетонами:

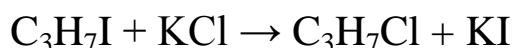


7. Замещение галогена на галоген:

а) замещение более легкого галогена более тяжелым. Условия: умеренная температура, избыток галогенирующего реагента в неполярных апротонных растворителях:



б) замещение более тяжелого галогена более легким. Условия: повышенная температура, избыток галогенирующего реагента в высокополярной среде в присутствии катализаторов, например, Cu^+ , Ag^+ :



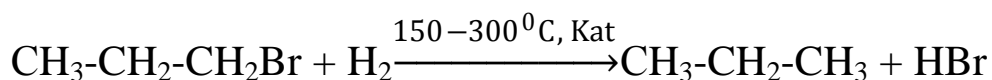
Физические свойства

Галогенпроизводные углеводородов являются бесцветными газами или жидкостями со своеобразным сладковатым, раздражающим запахом. В воде они нерастворимы и в большинстве случаев тяжелее ее. Некоторые полигалогенпроизводные образуют бесцветные кристаллы, полииодсоединения имеют желтую окраску. Температура кипения этих соединений возрастает при увеличении атомной массы галогена и числа атомов галогена и углерода. Токсичны. Некоторые являются антисептиками (иодоформ) или обладают анестезирующим действием (CH_2Cl_2 , CHCl_3).

Химические свойства

Большинство галогенпроизводных углеводородов высоко реакционноспособные соединения. Вступают в реакции замещения (S_R) и отщепления.

- *Замещение галогена на водород.* Условия: в присутствии обычных катализаторов гидрирования (Ni , Pt , Pd):

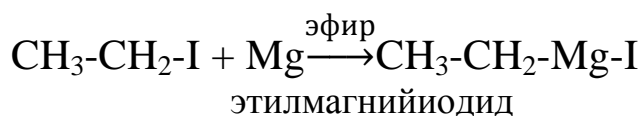


Взаимодействие с металлами

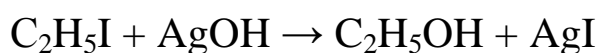
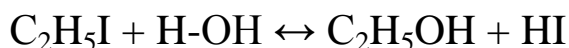
а) реакция димеризации (реакция Вюрца):



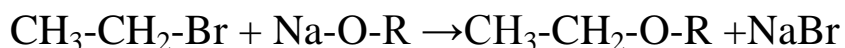
б) взаимодействие с магнием (реакция Гриньяра):



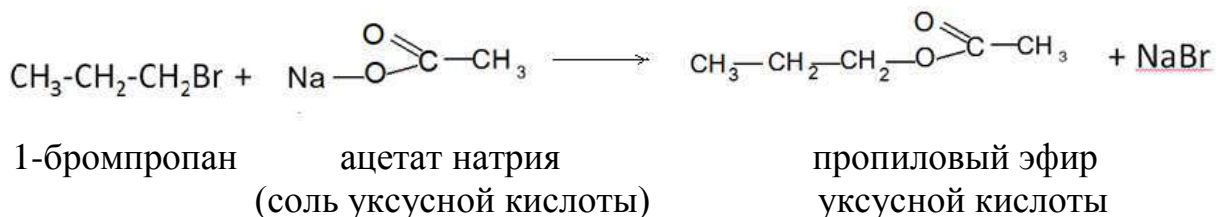
Гидролиз (взаимодействие с водой). Необходима щелочная среда (или свежеприготовленный гидроксид серебра):



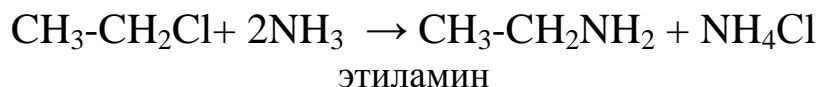
Образование простых эфиров. Необходимо нагревание в неполярном растворителе (толуол, ксилол диэтиловый эфир) с алкоголями.



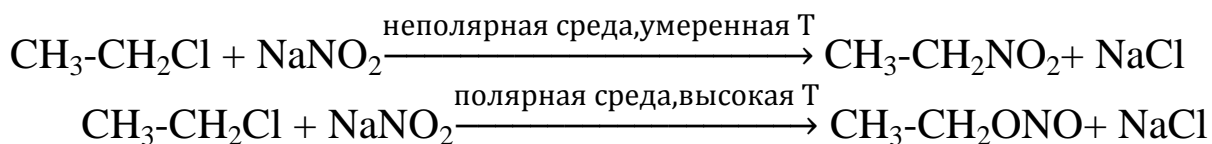
Образование сложных эфиров:



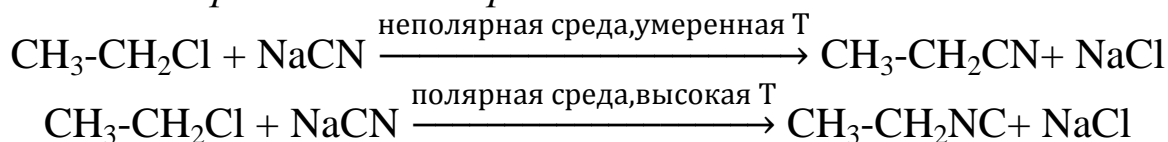
Аммонолиз (взаимодействие с аммиаком):



Синтез нитросоединений и нитритов:



Синтез нитрилов и изонитрилов



Реакция β-элиминирования. Под действием спиртовых растворов щелочей из предельных галогеналканов образуются алкены:



Все эти реакции с участием галогенпроизводных углеводородов широко используются в различных органических синтезах.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите электронное строение хлорпропана. Как изменяется индуктивный эффект в молекуле (от хлора по цепи углеродных атомов)? Поставьте частичные заряды.

2. Известно, что длина связи C–X в ряду C–F, C–Cl, C–Br, C–I увеличивается, а ее энергия (прочность) снижается. Если на смесь, содержащую один моль хлорпропана и один моль бромпропана, подействовали одним молем щелочи, то какие вещества и в каких количествах при этом образуются?

3. Какие частицы называют нуклеофильными? Какие реакции называют реакциями нуклеофильного замещения? Приведите механизм реакции нуклеофильного замещения на примере реакции щелочного гидролиза этилбромида.

4. Какой продукт будет получен в реакции, если 1-бромбутан обработать спиртовым раствором щелочи, а затем на образующийся алкен подействовать бромоводородом?

5. Осуществите превращение по схеме: метан–бутан. Какую роль играют в этом превращении галогеноалканы?

3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Гидроксисоединения – спирты и фенолы

3.1.1. Спирты

Спирты – это производные углеводородов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, связанных с углеводородным радикалом R-OH.

Классификация спиртов

По количеству гидроксильных групп и их расположению в молекуле:

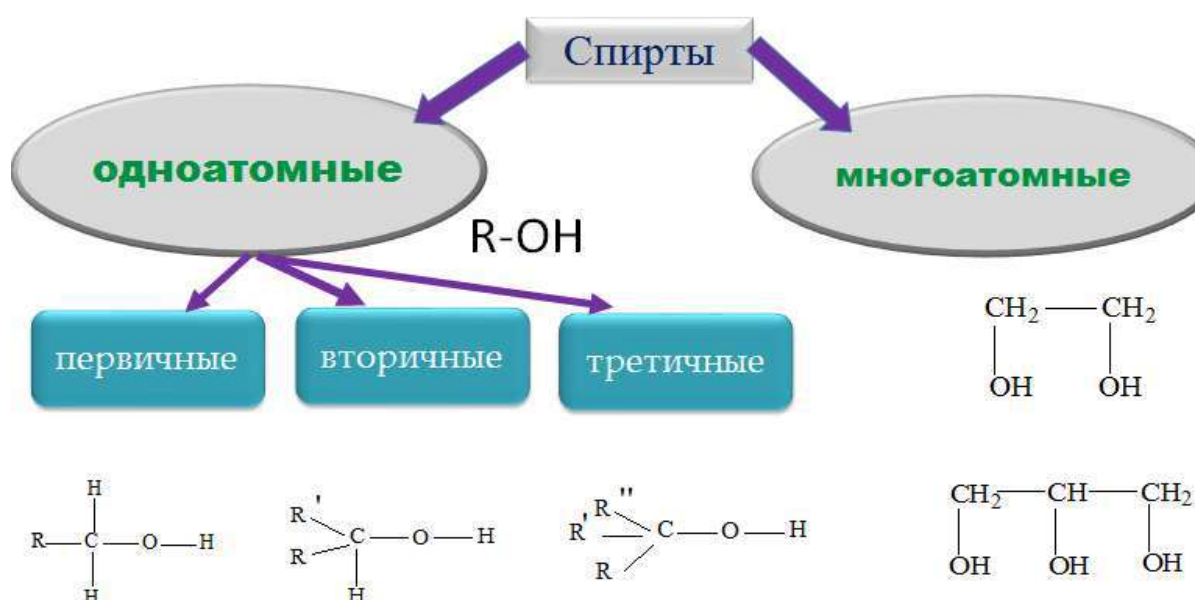
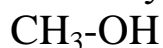


Рисунок 10 – Классификация спиртов

По строению углеводородного радикала спирты подразделяются на предельные, непредельные, ароматические.

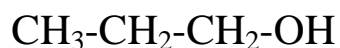
Номенклатура спиртов

Номенклатура спиртов строится из названия углеводородного радикала и суффикса -ол:

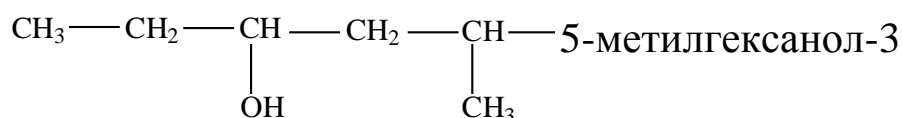


Метанол (метиловый спирт)

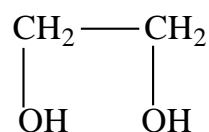
Этанол (этиловый спирт)



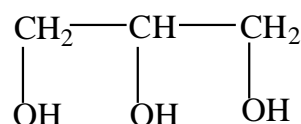
Пропанол-1 (пропиловый спирт)



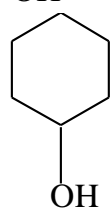
5-метилгексанол-3



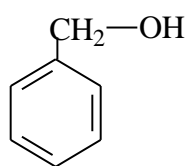
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)



Пропантриол-1,2,3 (глицерин)



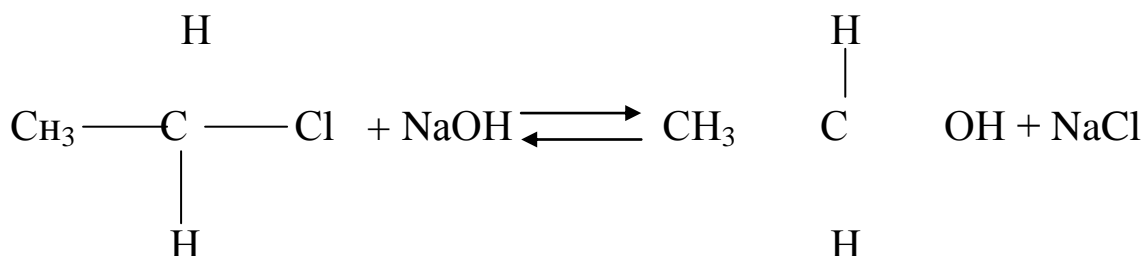
Циклогексанол



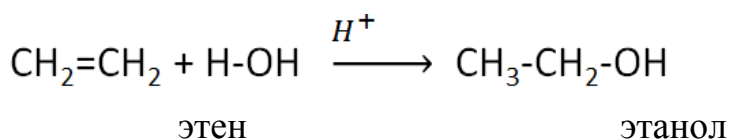
Бензиловый спирт

Методы получения спиртов

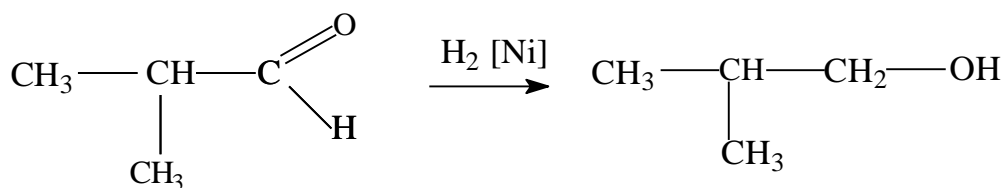
1. *Щелочной гидролиз галогенуглеводородов.* Условия – при нагревании с водными растворами щелочей:

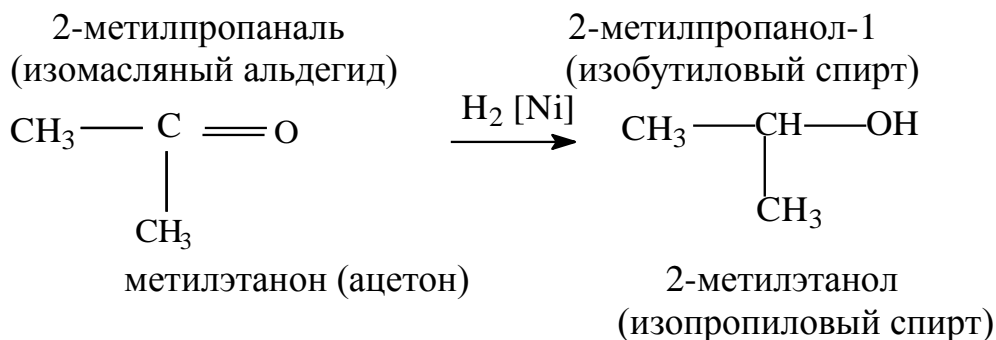


2. *Гидратация алкенов.* Условия – нагревание алкенов с водой в присутствии катализаторов (серная кислота, хлорид цинка и другие):

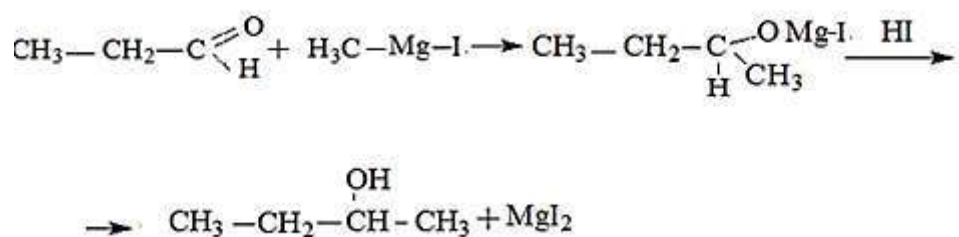


3. *Восстановление альдегидов и кетонов:*

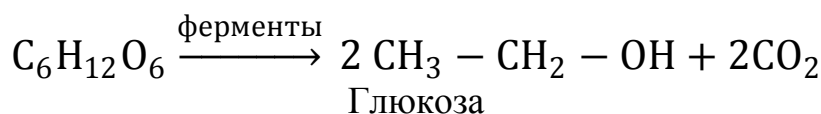




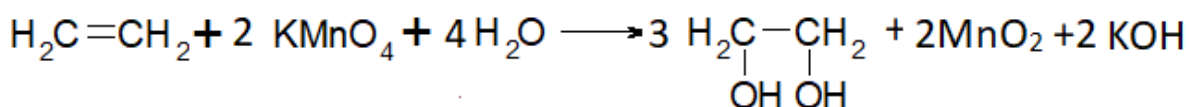
4. Синтез спиртов с помощью реактивов Гриньяра:



5. Этанол получают из пищевого и непищевого органического сырья путем сбраживания:

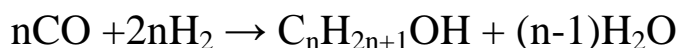


6. Этиленгликоль получают окислением этилена под действием водного раствора перманганата калия (реакция Вагнера):

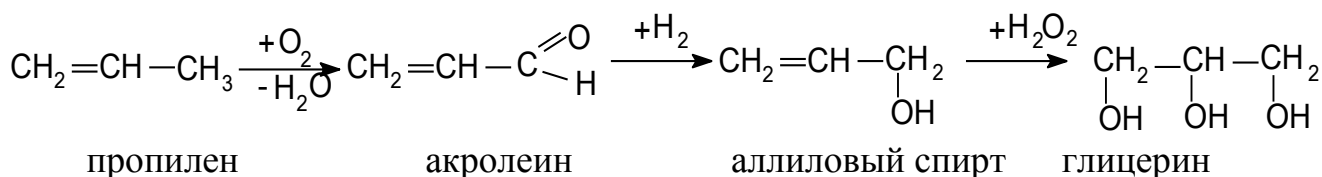


7. Получение смеси спиртов – синтола:

Условия: нагревание, высокое давление, катализатор (Fe, Co)

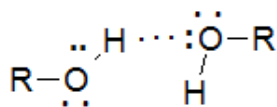


8. Получение глицерина:



Физические свойства спиртов

Молекулы спиртов ассоциированы за счет образования межмолекулярных водородных связей:



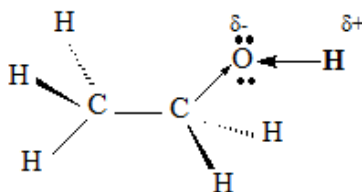
Низшие и средние предельные одноатомные спирты, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода – жидкости.

Высшие спирты (начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$) при комнатной температуре – твердые вещества, малорастворимые в воде.

Низшие спирты имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, они хорошо растворимы в воде.

Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов определяются наличием в их молекуле функциональной группы OH :



На химическую активность спиртов так же оказывают влияние положение гидроксильной группы: (первичные, вторичные или третичные спирты) и строение углеводородного радикала.

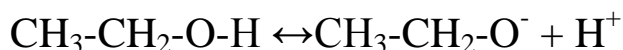
Основные типы реакций, в которые вступают спирты:

- реакции с участием водорода гидроксильной группы;
- реакции с отщеплением или замещением гидроксильной группы;
- реакции окисления.

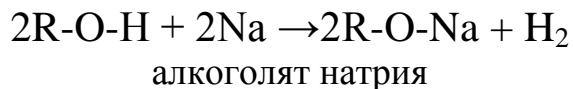
Реакции с участием водорода гидроксильной группы

Замещение гидроксильного атома водорода на металл

Спирты очень слабые электролиты (слабее воды):

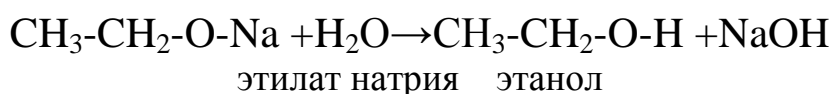


При действии на них активных металлов (Na, Mg, Al) образуются твердые вещества белого цвета – алкоголяты:

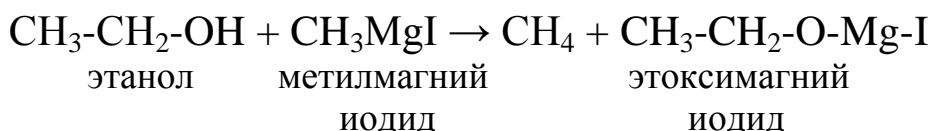


Образование метилата и этилата щелочных металлов происходит бурно. С повышением молекулярной массы спиртов реакции идут менее активно. Первичные спирты реагируют с щелочными металлами активнее, чем вторичные и третичные.

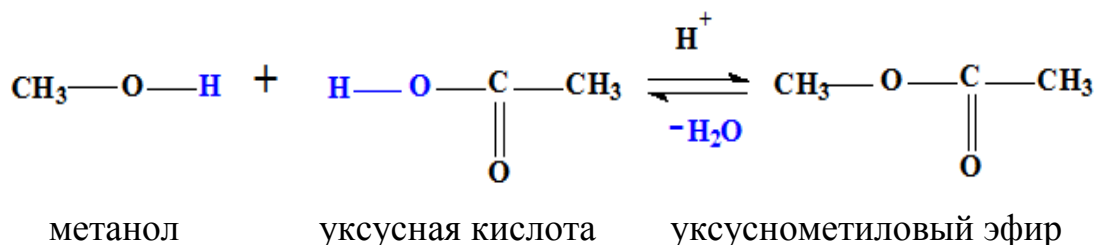
В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:



Взаимодействие спиртов с магнийорганическими соединениями:



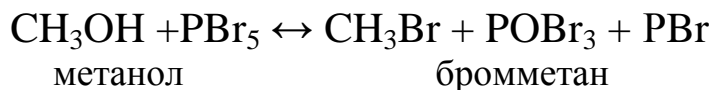
Реакция этерификации – образование сложных эфиров:

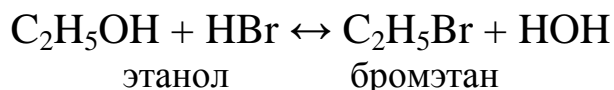
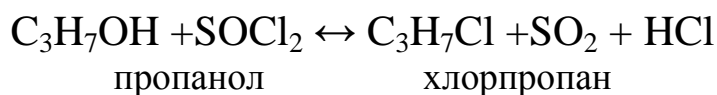


Скорость этерификации возрастает с увеличением силы кислоты и зависит от природы спирта. Первичные спирты реагируют быстрее вторичных, вторичные спирты активнее третичных. Легче, чем с кислотами, спирты образуют сложные эфиры при взаимодействии с хлорангидридами и ангидридами кислот.

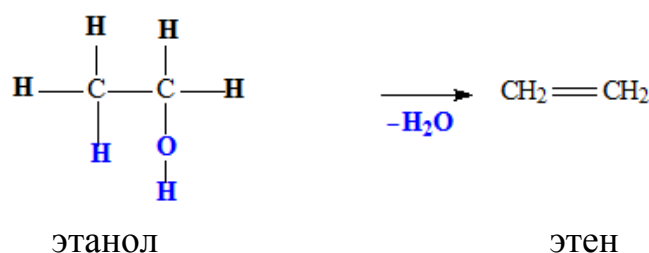
Реакции с отщеплением или замещением гидроксильной группы

Замещение гидроксила на галоген:

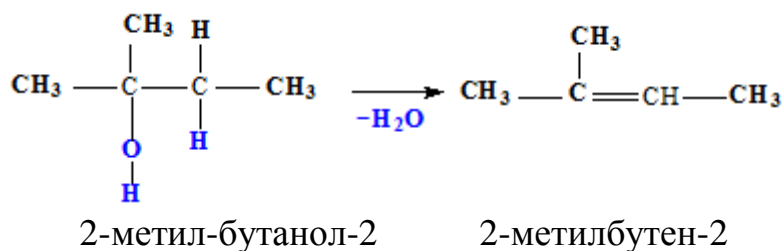




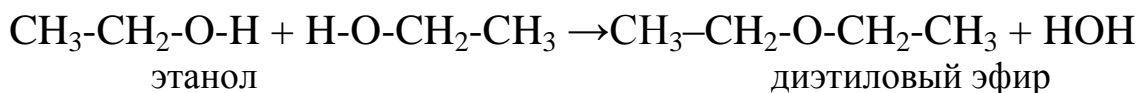
Дегидратация – отщепление воды с образованием алкенов. Необходимо нагревание с концентрированной серной кислотой или с хлоридом цинка.



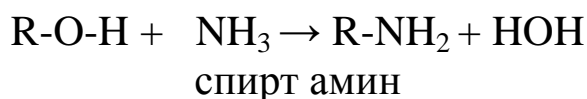
Для других спиртов дегидратация осуществляется по правилу Зайцева. Водород уходит от соседнего наименее гидрогенизированного атома:



Межмолекулярная дегидратация. Необходимо нагревание избытка спирта с серной кислотой или пары спирта при 200 °С через порошок сульфата алюминия. В результате реакции образуются простые эфиры. Их общая формула R-O-R₁. Это подвижные легкокипящие жидкости, малорастворимые в воде, очень легко воспламеняющиеся.

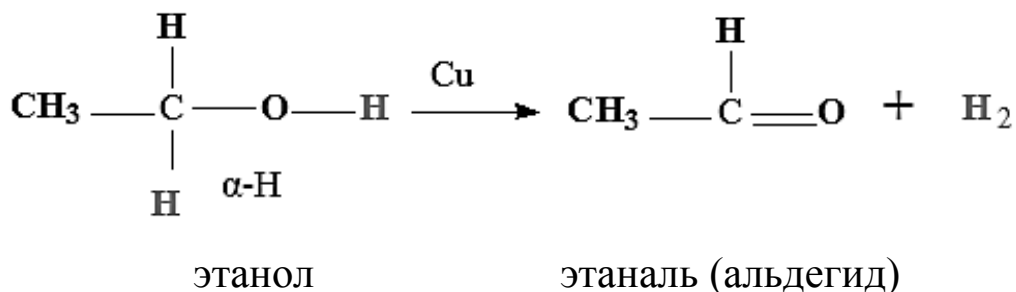


Замена гидроксила на аминогруппу. Необходимо 300 °С, Al₂O₃:

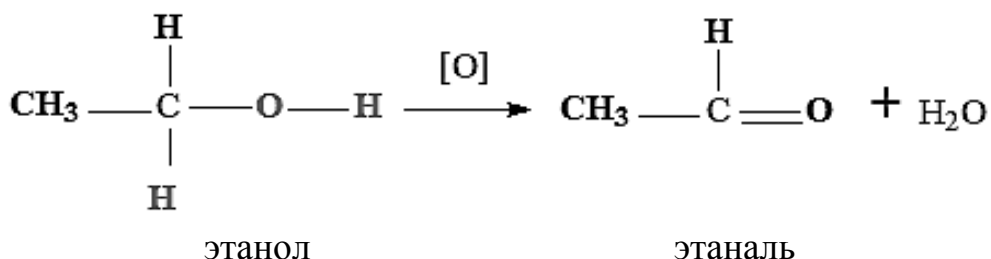


Реакции окисления

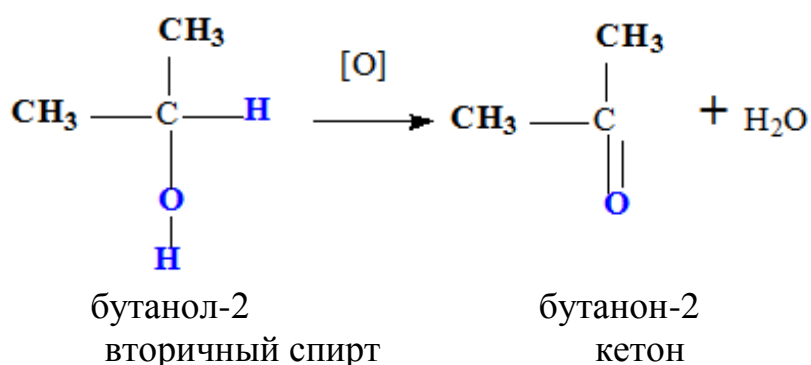
Дегидрирование – отщепление водорода. Необходимо пропускание паров спирта при 200–300 °С над мелкоиздробленной медью или серебром:



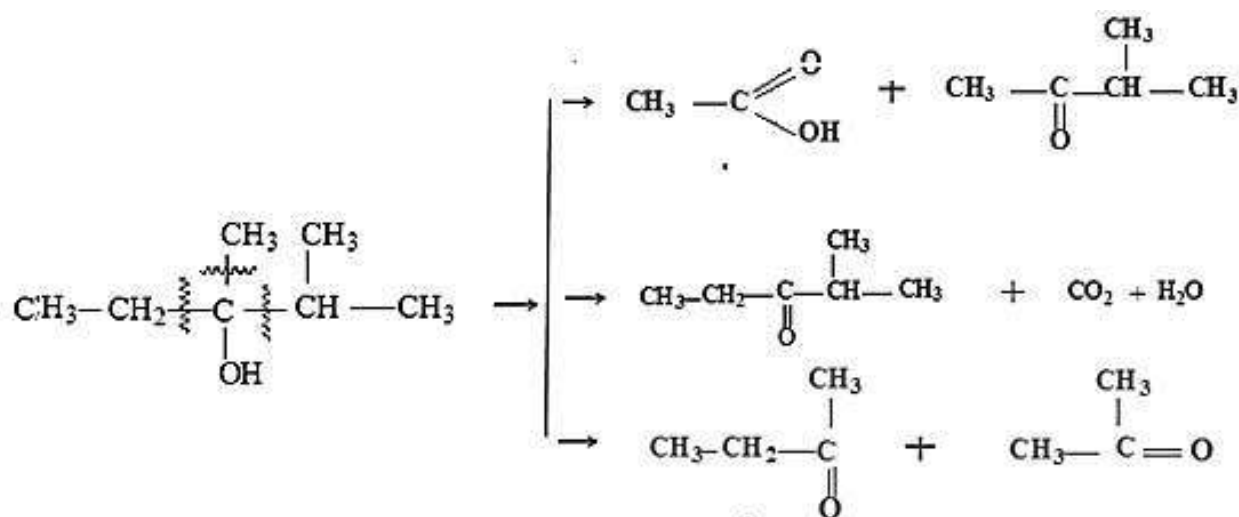
Окисление. Необходимы сильные окислители ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Продукты окисления зависят от положения гидроксильной группы. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды:



Вторичные спирты, окисляясь, образуют кетоны:



Окисление третичных спиртов сопровождается разрывом углеродной цепи около атома углерода с гидроксильной группой. Получается смесь продуктов-кетонов и кислот:

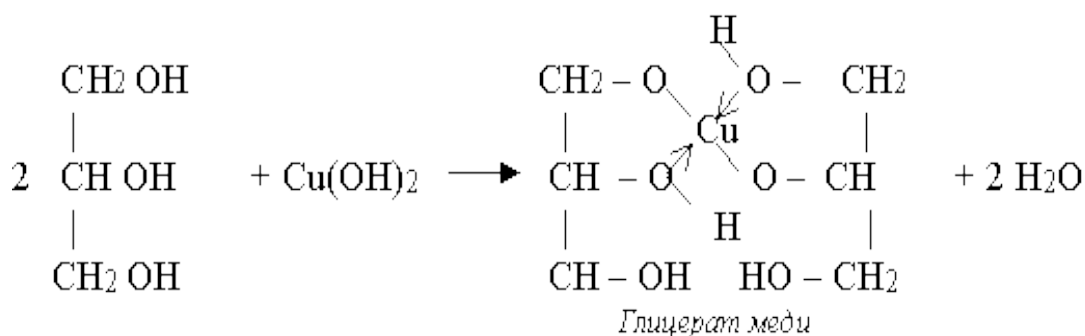
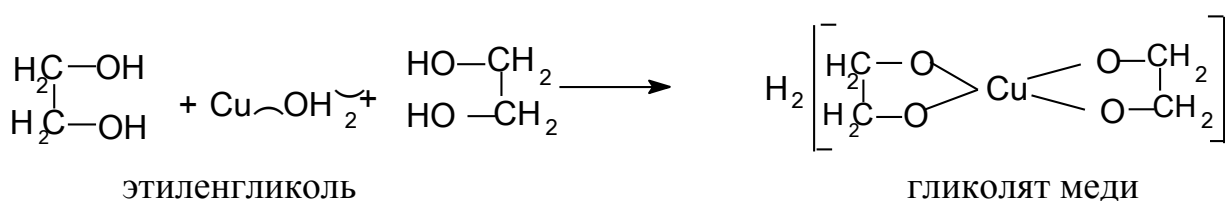


Многоатомные спирты

Химические свойства многоатомных спиртов близки к свойствам одноатомных. В реакциях может участвовать одна или несколько гидроксильных групп.

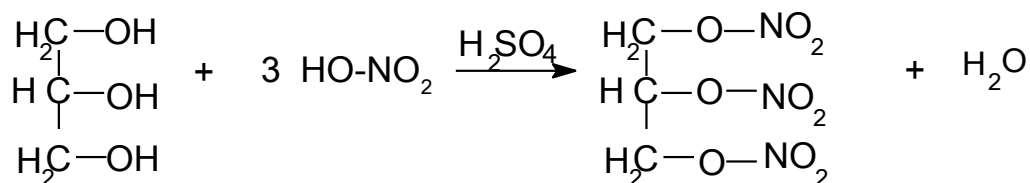
Взаимное влияние гидроксильных групп приводит к тому, что многоатомные спирты проявляют более выраженные кислотные свойства, чем одноатомные. Они легко превращаются в алколяты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с гидроксидами d-металлов, образуя комплексные соли

Качественная реакция на многоатомные спирты с гидроксидом меди:



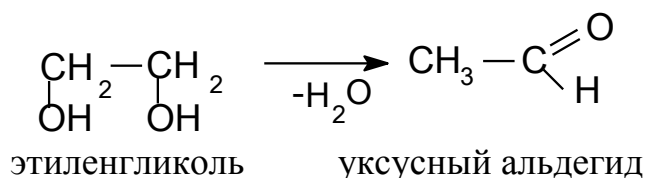
Образующиеся комплексные соединения меди хорошо растворимы в воде, и их растворы окрашены в ярко синий цвет.

Образование сложных эфиров. Глицерин с карбоновыми и минеральными кислотами образует эфиры. Так, с азотной кислотой глицерин образует тринитроглицерин:

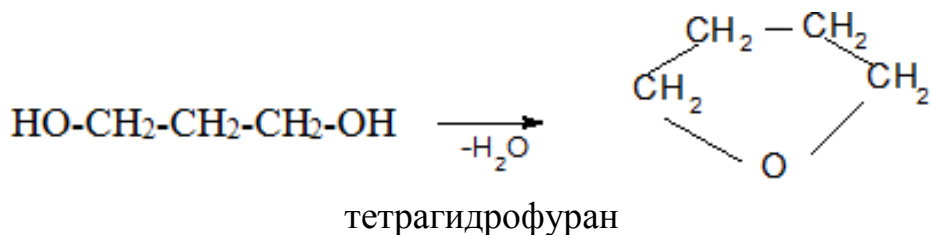


Дегидратация гликолей

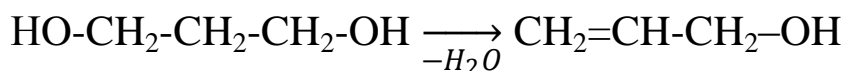
Гликоли отщепляют воду (в присутствии серной кислоты или хлорида цинка), превращаются в различные соединения, характер которых зависит от строения гликоля и условий реакции:



Отнятие воды от гликолей приводит к образованию внутренних циклических эфиров:

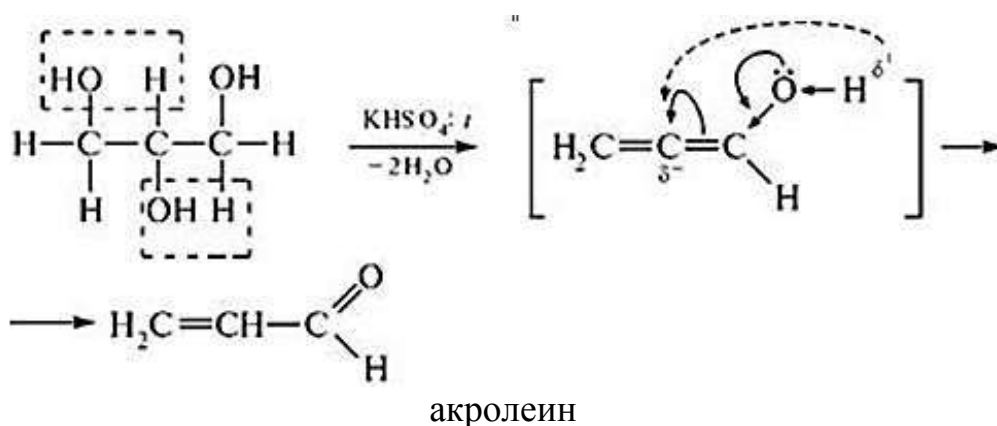


Отнятие воды от β-гликолей приводит к образованию непредельных спиртов:



Дегидратация глицерина

При дегидратации глицерина при повышенной температуре образуется токсичный акролеин:



Отдельные представители спиртов

Метанол (метиловый спирт, древесный спирт, карбинол – жидкость без цвета с температурой кипения 64 °С, с характерным запахом, легче воды, горит бесцветным пламенем. С воздухом в объемных концентрациях 6,72–36,5 % образует взрывоопасные смеси (температура вспышки – 15,6 °С). Метанол смешивается в любых соотношениях с водой и большинством органических растворителей.

Метанол – опаснейший яд, прием внутрь 5–10 мл метанола приводит к тяжелому отравлению и слепоте, а 30 граммов и более – к смерти. ПДК метанола в воздухе рабочей зоны равна 5 мг/м³ (у этанола – 1000 мг/м³).

Метанол широко применяется в органическом синтезе

Этиловый спирт (этанол) – бесцветная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом, температурой кипения 78 °С. Легче воды. Смешивается с ней в любых отношениях. Легко воспламеняется, горит слабо светящимся голубоватым пламенем.

Действие этилового спирта на организм человека:

- Депрессант – психоактивное вещество, угнетающее центральную нервную систему.
- В зависимости от дозы, концентрации, пути попадания в организм и длительности воздействия этанол может обладать наркотическим и токсическим действием.
- Смертельная разовая доза – 4–12 г этанола на килограмм массы тела (на 50 кг от 500 г водки).

Широко применяется как растворитель, в органическом синтезе, в парфюмерно-косметической промышленности, в медицине, в пищевой промышленности.

Этиленгликоль – прозрачная бесцветная жидкость слегка маслянистой консистенции. Не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом. Этиленгликоль – горючее вещество. Температура вспышки паров 120 °С. Этиленгликоль токсичен. По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности. Летальная доза при однократном употреблении составляет 100–300 мл.

Применяется:


- Как компонент автомобильных антифризов и тормозных жидкостей. Смесь 60 % этиленгликоля и 40 % воды замерзает при –45 °С. Коррозионно активен, применяется с ингибиторами коррозии.
- В производстве целофана, полиуританов, лавсана.
- В качестве теплоносителя в виде раствора в автомобилях, в системах жидкого охлаждения компьютеров.
- Как растворитель красящих веществ.
- В органическом синтезе для получения многих веществ.
- Как компонент жидкости, используемой для предотвращения обводнения авиационных топлив.
- Для поглощения воды, для предотвращения образования гидрата метана.
- Этиленгликоль является исходным сырьем для производства взрывчатого вещества нитрогликоля.
- Компонент крема для обуви (1–2 %).
- Входит в состав для мытья стекол.

Глицерин – бесцветная, вязкая, гигроскопичная, сладкая (*глицос* – сладкий) на вкус жидкость. Смешивается с водой в любых отношениях.

Применяется:

- В производстве взрывчатых веществ.
- При обработке кожи.
- Как компонент некоторых клеев.
- При производстве пластмасс глицерин используют в качестве пластификатора.
- В производстве кондитерских изделий и напитков (как пищевая добавка E422).

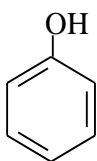
3.1.2. Фенолы

Фенолы – органические вещества, молекулы которых содержат радикал фенил , связанный с одной или несколькими гидроксо-группами.

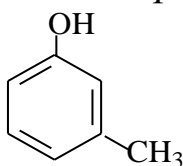
Классификация фенолов

Фенолы разделяют по количеству гидроксильных групп на одноатомные, двухатомные и многоатомные:

Одноатомные фенолы

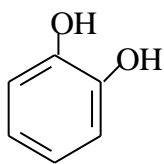


Фенол (оксибензол)

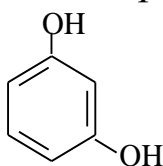


Мета-крезол
(3-окситолуол)

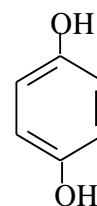
Двухатомные фенолы



Пирокатехин
(орто-диоксибензол)

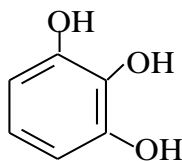


Резорцин
(мета-диоксибензол)

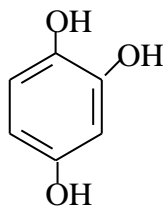


Гидрохинон
(пара-диоксибензол)

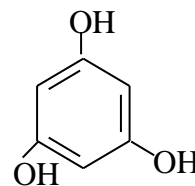
Трехатомные фенолы



Пирогаллол
(1,2,3-триоксибензол)



Оксигидрохинон
(1,2,4-триоксибензол)



Флорогглюцин
(1,3,5-триоксибензол)

Физические свойства

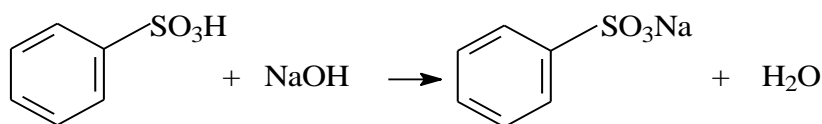
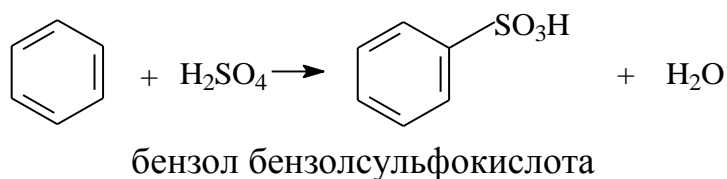
Фенолы – кристаллические вещества белого цвета с характерным резким сладковато-приторным запахом. Хорошо растворяются

не только в воде, но и в спирте, бензоле и ацетоне. Температуры их кипения более высокие, чем для соответствующих спиртов.

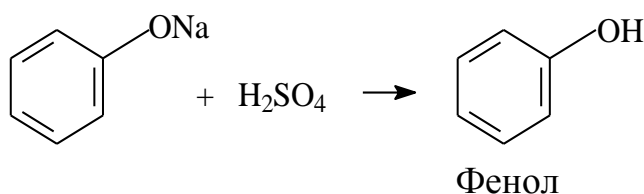
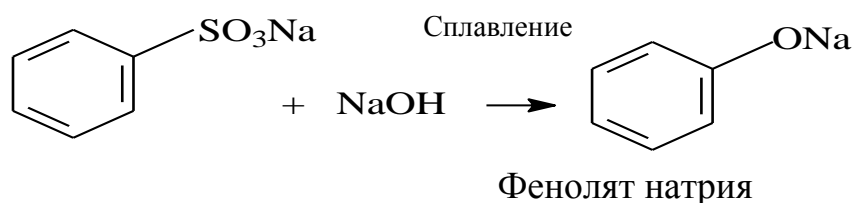
Фенол легко окисляется при взаимодействии с воздухом, приобретая сначала розоватый, а спустя некоторое время насыщенный бурый цвет.

Способы получения фенолов

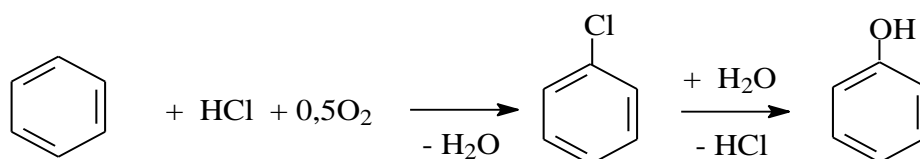
1. Щелочное плавление сульфокислот:



Натриевая соль бензолсульфокислоты



2. Гидролиз хлорбензола. Сначала из бензола окислительным хлорированием в присутствии катализатора (CuCl_2 или FeCl_3 на Al_2O_3) получают хлорбензол, затем хлорбензол гидролизуют при 400–420 °C:



3. Выделение из каменноугольной смолы. Каменноугольную смолу обрабатывают раствором щелочи, затем выделяют фенолы кислотой:



Химические свойства фенолов

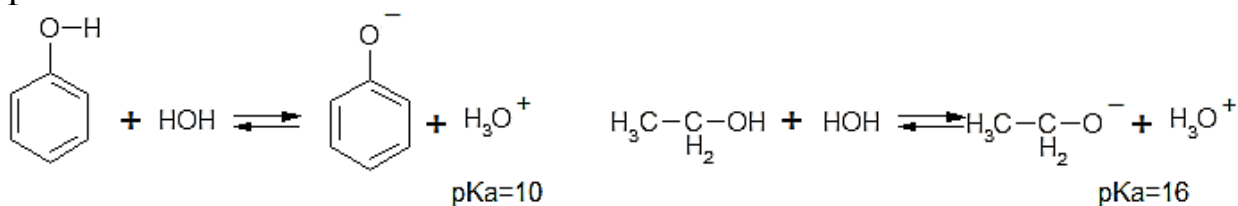
Химические свойства фенолов определяются наличием бензольного кольца и гидроксильной группы и их взаимодействием. Неподделенная электронная пара атома кислорода вступает во взаимодействие с π -электронами бензольного кольца (+М-эффект), электронная плотность смещается, и атом водорода оксигруппы приобретает большую подвижность, а электронная плотность в бензольном кольце смещается в орто- и пара-положение.

Кислотные свойства более выражены, чем у спиртов.

Гидроксильная группа – заместитель первого рода, поэтому реакции электрофильного замещения в бензольном кольце протекают легче, чем с бензолом.

Кислотные свойства

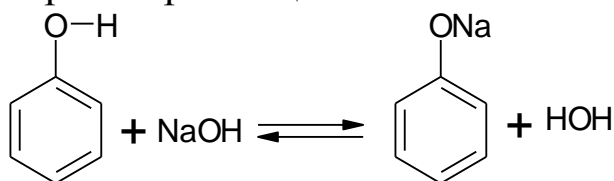
В водных растворах фенолы диссоциируют с образованием фенолят-иона:



При введении в молекулы фенола электроноакцепторных заместителей (галогены, NO_2 , CHO , CN) кислотность фенолов увеличивается.

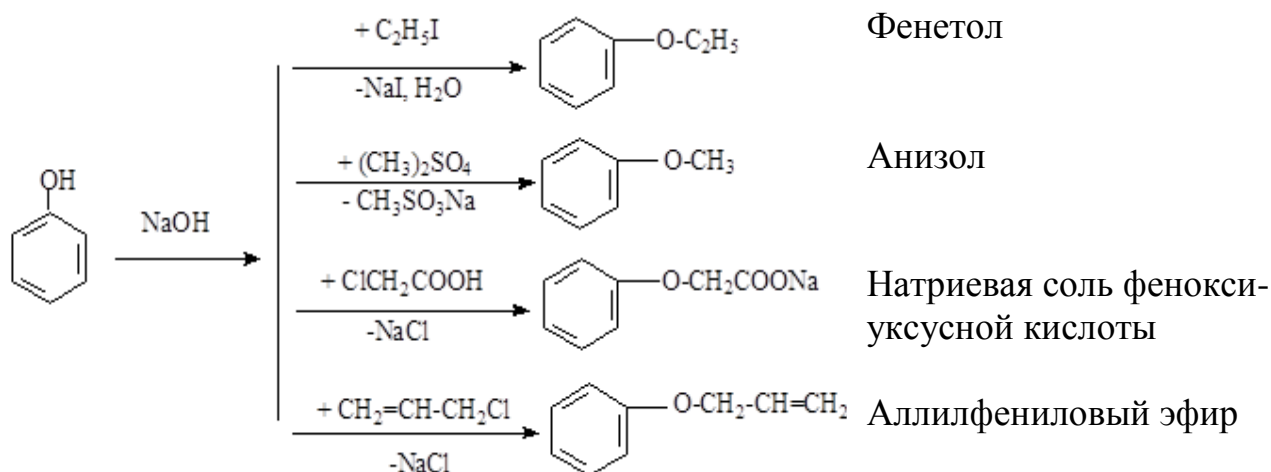
При введении в молекулы фенола электронодонорных заместителей (CH_3) уменьшается кислотность фенолов.

Взаимодействие фенолов со щелочами. В отличие от спиртов, фенолы реагируют с растворами щелочей:

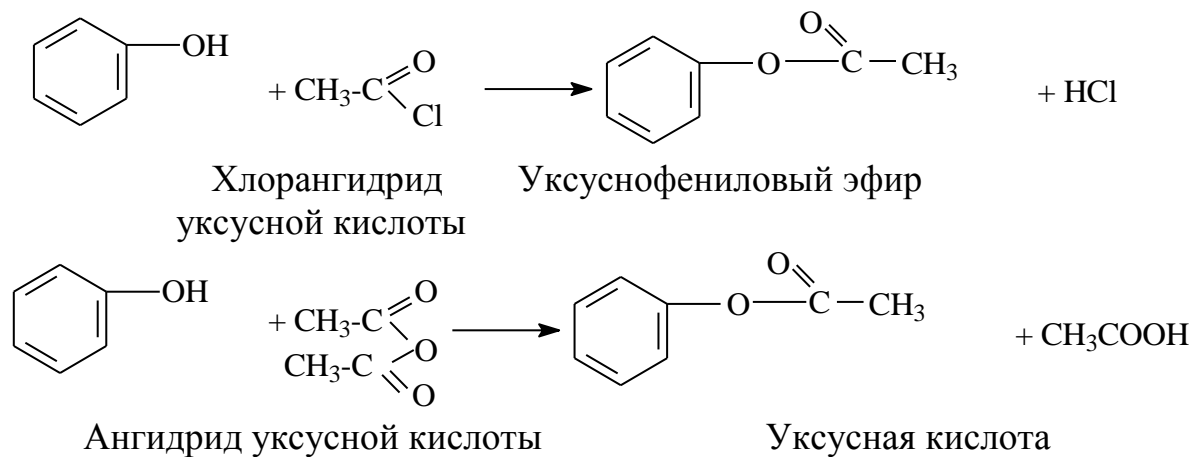


Взаимодействие с хлоридом железа (III) (качественная реакция на фенолы). С FeCl_3 фенолы образуют комплексные соединения – феноляты железа, окрашенные в фиолетовый или голубой цвет: гексафенолят железа (III).

Образование простых эфиров. В присутствии водных растворов щелочей фенолы реагируют с алкилхлоридами, диметилсульфатом, хлоруксусной кислотой с образованием простых эфиров:



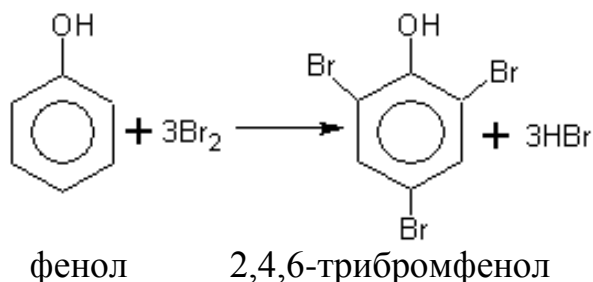
Образование сложных эфиров происходит при взаимодействии фенолов с хлорангидридами и ангидридами кислот:



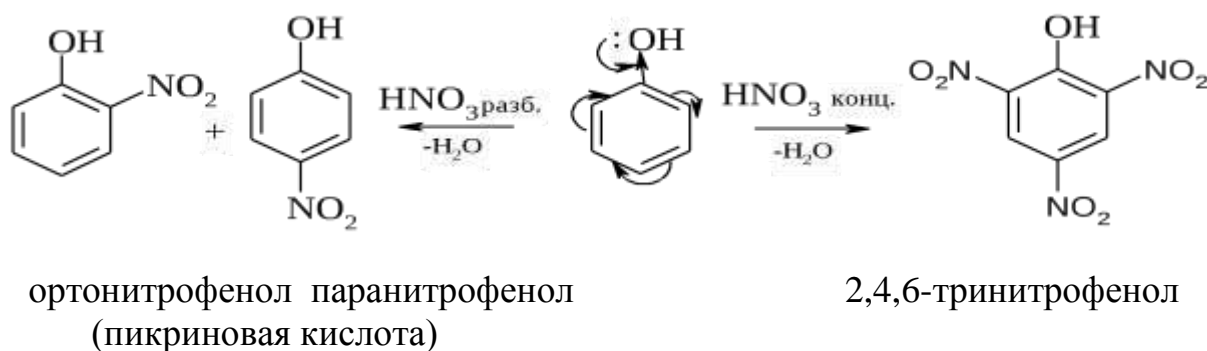
Реакции электрофильного замещения

Гидроксильная группа – заместитель первого рода. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре протекают с фенолами легче, чем с бензолом, а заместители направляются в орто- и пара-положение.

Бромирование. При действии на фенол бромной водой она обесцвечивается и образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:



Нитрование разбавленной азотной кислотой приводит к образованию смеси орто- и паранитрофенола. Нитрующая смесь (HNO₃(конц.) + H₂SO₄(конц.)) или концентрированная азотная кислота дает тринитрофенол:



Введение электроноакцепторных заместителей в ядро сильно увеличивает кислотность гидроксила. Пикриновая кислота по силе близка сильной соляной кислоте.

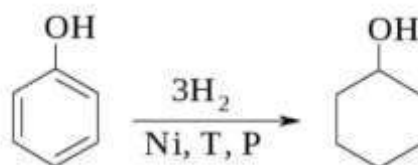
Алкилирование

Фенолы реагируют с алкенами, спиртами и альдегидами в условиях кислотного катализа.

Восстановление фенола

При гидрировании фенола (температура 150 °С, давление 20·10⁵ Па, катализатор Ni/Al₂O₃) образуется циклогексанол¹⁵ (промышленный способ получения):

¹⁵Бесцветные кристаллы со слабым запахом камфоры. Применяют как растворитель и в производстве капролактама. Капролактаму используется для получения полиамидных пластмасс, волокон, упаковочных пленок и других материалов.



Циклогексанол

Окисление фенолов

Окисление происходит легко, с образованием различных продуктов окисления. Особенно склонны к окислению триалкил- и многоатомные фенолы и нафтолы¹⁶, поэтому они используются в качестве антиоксидантов. Например, 2,4-диметил-6-третбутилфенол используют как ингибитор окисления бензинов, а п-трет-бутилпирокатехин – ингибитор полимеризации бутадиена.

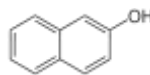
Отдельные представители фенолов

Фенол – один из важнейших продуктов химической промышленности, используется для получения фенолформальдегидных смол, циклогексанола, красителей, волокон, лекарственных препаратов. Водные растворы фенола (карболовая кислота) применяются для дезинфекции.

Фенол токсичен. ПДК в воде = 0,001 мг/л. ПДК в воздухе = 0,01 мг/м³. Попадая на кожу, фенол очень быстро всасывается даже через неповрежденные участки и уже через несколько минут начинает воздействовать на ткани головного мозга. Сначала возникает кратковременное возбуждение, а потом и паралич дыхательного центра. Даже при воздействии минимальных доз фенола наблюдается чихание, кашель, головная боль, головокружение, бледность, тошнота, упадок сил. Тяжелые случаи отравления характеризуются бессознательным состоянием, синюшностью, затруднением дыхания, нечувствительностью роговицы, скорым, едва ощутимым пульсом, холодным потом, нередко судорогами. Смертельная доза для человека при попадании внутрь – 1–10 г.

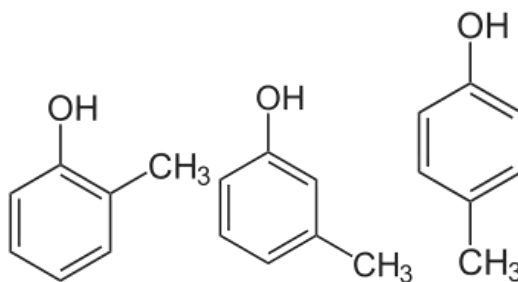
Крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы) – бесцветные кристаллы или жидкости. Крезолы хорошо растворимы в органических растворителях (этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе,

¹⁶Нафтолы – оксипроизводные нафталина, например,



2-Нафтол (β-нафтол).

ацетоне) и в воде. В растворах щелочей образуют соли – крезолаты. Подобно фенолу, крезолы – слабые кислоты:



орто-крезол, мета-крезол пара-крезол

Крезолы применяют при производстве или лабораторном получении ароматических соединений, антисептиков, красителей, синтетических резин, горюче-смазочных материалов, фенолоформальдегидной и других смол, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов и медицинских препаратов.

Они проявляют сильнодействующие антисептические свойства. Используются главным образом в виде мыльных растворов для общей дезинфекции.

Действие крезолов на организм подобно действию фенола. Однако раздражающее и прижигающее действие крезолов на кожу выражено сильнее, чем у фенолов.

Ди-, трифенолы, нафтолы и их производные используют для получения красителей.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите формулы всех изомерных спиртов состава $C_5H_{11}OH$, назовите их, отметьте среди них первичные, вторичные и третичные спирты.
2. Приведите все возможные схемы реакций получения пропанола-1.
3. Объясните кислотно-основные свойства спиртов на примере этанола. Составьте схемы реакций взаимодействия этанола с металлическим натрием и хлороводородом.
4. Приведите уравнения реакций межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации пропанола-1. Назовите продукты реакции.

5. Объясните, почему фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты? Приведите соответствующие формулы и уравнения реакций.

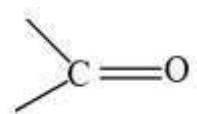
6. В двух склянках находятся бесцветные жидкости (этанол и глицерин). Как с помощью качественных реакций определить эти жидкости?

7. В четырех пробирках находятся: раствор фенола, этанол, этиленгликоль, вода. Как распознать содержимое каждой пробирки? Напишите уравнения реакций.

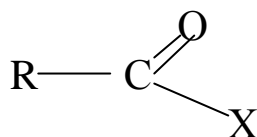
8. Чем обусловлены кислотные свойства фенола. Почему они сильнее выражены, чем у спиртов?

3.2. Оксосоединения – альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны относятся к **карбонильным** органическим соединениям. Карбонильными соединениями называют органические вещества, в молекулах которых имеется оксогруппа (карбонил):

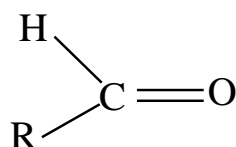


Общая формула карбонильных соединений:

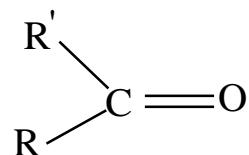


В зависимости от типа заместителя X эти соединения подразделяют на: альдегиды (X = H); кетоны (X = R, R'); карбоновые кислоты (X = OH) и их производные (X = OR, NH₂, NHR, Hal и т. д.).

Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода и одним углеводородным радикалом:

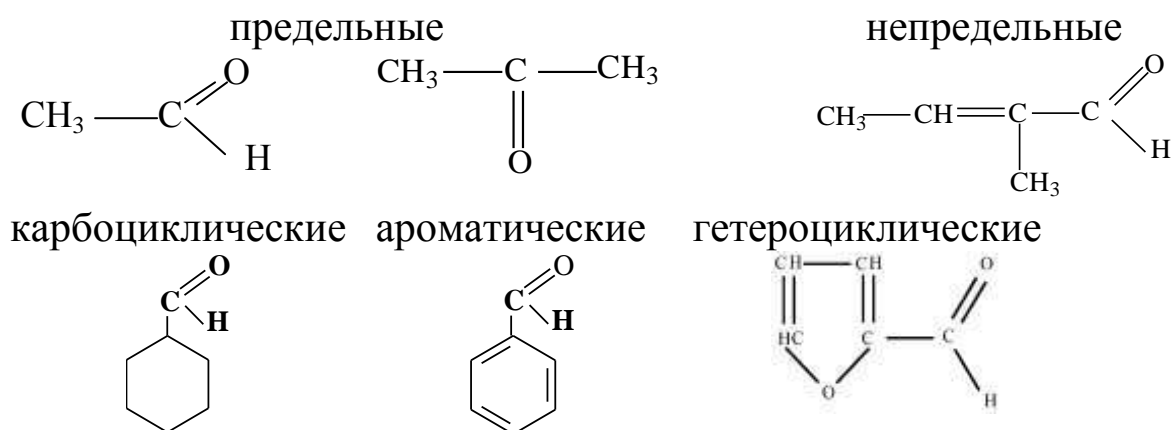


Кетоны – органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами:

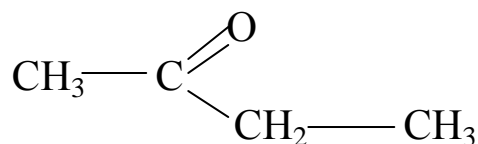


Классификация альдегидов и кетонов

В зависимости от строения углеводородного радикала (R) альдегиды и кетоны могут быть:



Кетоны могут быть смешанного типа, т. е. иметь разные радикалы:



По числу карбонильных групп кетоны бывают:

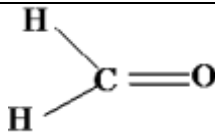
- Альдегиды и кетоны с одной карбонильной группой.
- Диальдегиды и дикетоны.
- Многоатомные альдегиды.

Номенклатура альдегидов и кетонов

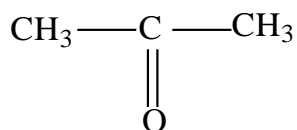
Систематические названия **альдегидов** строят по названию соответствующего углеводорода и добавлением суффикса -аль (табл. 4). Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода.

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении.

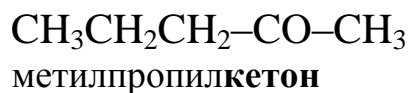
Таблица 4 – Номенклатура альдегидов

Формула	Название	
	систематическое	тривиальное
	Метаналь	Муравьиный альдегид (формальдегид)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	Этаналь	Уксусный альдегид (ацетальдегид)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$	Бутаналь	Масляный альдегид
	2-метил- пропаналь	Изомасляный альдегид
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{O}$	Пентаналь	Валериановый альдегид
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{O}$	Гексаналь	Капроновый альдегид
	Пропеналь	Акролеин
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{O}$	Бутен-2-аль	Кротоновый альдегид
	Бензальдегид	Бензойный альдегид

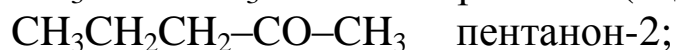
Систематические названия **кетонов** несложного строения производят от названий радикалов (в порядке увеличения) с добавлением части **кетон**. Например:



диметил**кетон** (ацетон)

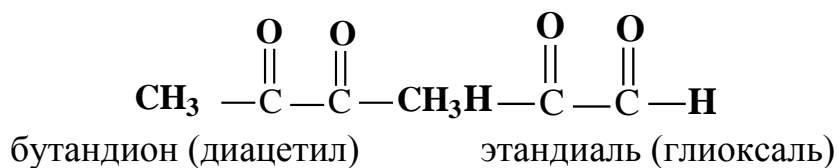


В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса -он; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК). Примеры:



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ пентен-4-он-2.

Диальдегиды и дикетоны в названии содержат суффикс -дион или -диаль:



Изомерия альдегидов и кетонов

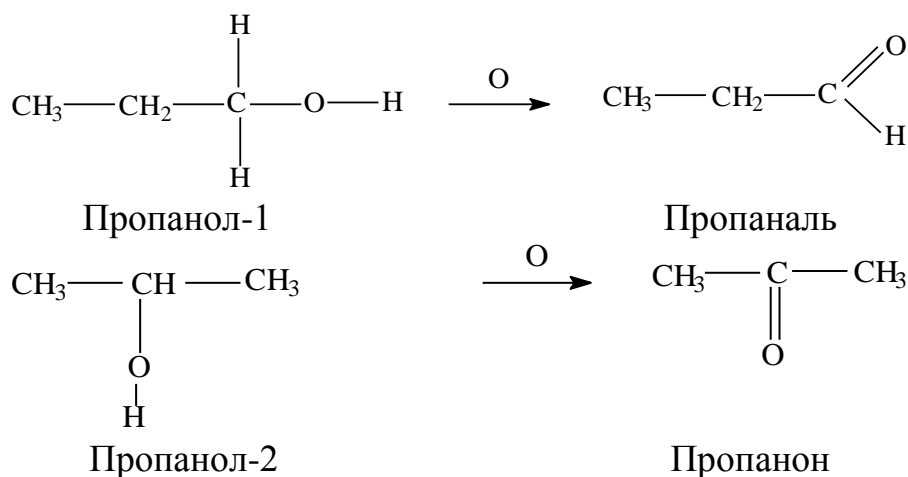
Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия (табл. 5).

Таблица 5 – Изомерия альдегидов

Изомерия углеродного скелета	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ бутаналь	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 2-метилпропаналь
Межклассовая изомерия		
С кетонами	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ пропаналь	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ пропанон
С циклическими оксидами	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ этаналь	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ этиленоксид
С непредельными спиртами и простыми эфирами	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ пропаналь $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ метилвиниловый эфир	
Изомерия кетонов		
Углеродного скелета	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ пентанон-2	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 3-метилбутанон-2
Положения карбонильной группы	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ пентанон-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентанон-3

Получение альдегидов и кетонов

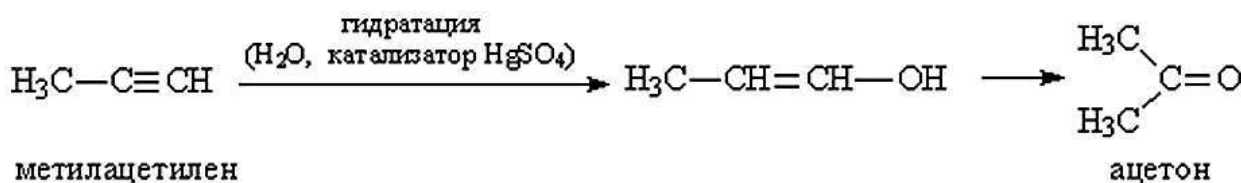
1. Наиболее универсальный способ – окисление спиртов, при этом из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных – кетоны. При окислении спиртов эффективен медный катализатор.



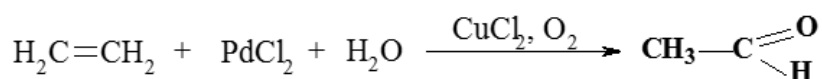
2. Гидратация алкинов.

В промышленности ацетальдегид получают окислением этилена, на промежуточной стадии образуется виниловый спирт, у которого ОН-группа «примыкает» к двойной связи. Такие спирты неустойчивы и сразу изомеризируются в карбонильные соединения.

Другой способ – каталитическая гидратация ацетилен, промежуточное соединение – виниловый спирт. Если вместо ацетилен взять метилацетилен, то получится ацетон. Промышленный способ получения ацетона – окислением кумола:

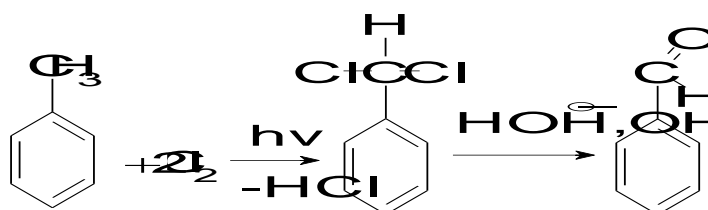


3. Окисление этилена:



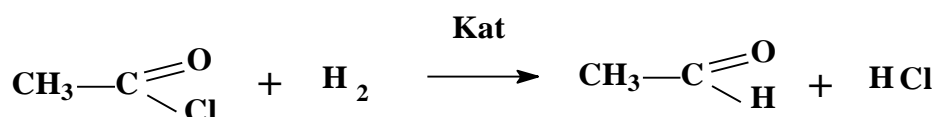
4. Гидролиз дигалогенуглеводородов.

При гидролизе дигалогенпроизводных, содержащих два атома галогена у крайнего углерода (геминальные производные), образуются альдегиды, в других случаях – кетоны.



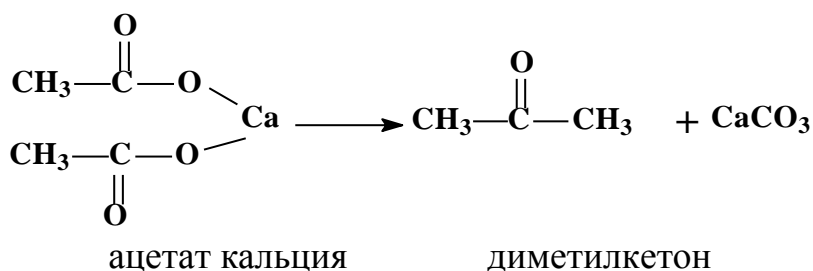
5. Восстановление галогенангидридов карбоновых кислот.

В качестве катализатора применяют инактивированный серой палладий, нанесенный на сульфат бария. Восстановителем может быть водород или гидриды, например $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$:

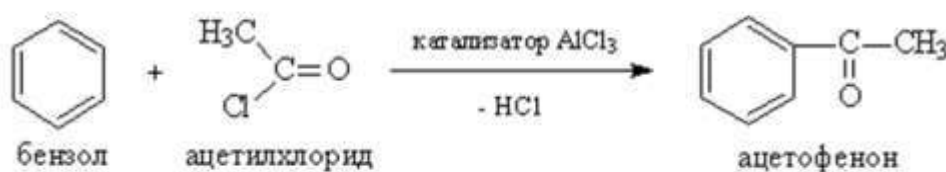


6. Разложение солей карбоновых кислот.

При сухой перегонке кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот без доступа воздуха образуются кетоны. Из солей муравьиной кислоты – формиатов – получается альдегид:



7. *Ароматические кетоны*, например, ацетофенон, получают каталитическим присоединением ацетильной группы к ароматическому ядру (реакция Фриделя–Крафтса):



Физические свойства

В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. Поэтому их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь (формальдегид) – газ, альдегиды C_2-C_5 и кетоны C_3-C_4 – жидкости, высшие – твердые вещества. Кетоны кипят при более низких температурах, чем соответствующие им альдегиды. Альдегиды и кетоны с разветвленной цепью углеродных атомов имеют температуры кипения ниже, чем с неразветвленной цепью. Наибольшая температура кипения у ароматических оксосоединений.

Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

Низшие члены гомологического ряда предельных альдегидов и кетонов имеют резкий запах. У карбонильных соединений C_3-C_6 запах неприятный, высшие гомологи имеют запах приятный, применяются в парфюмерии.

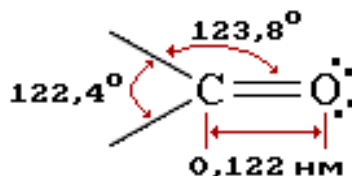
Для примера в таблице 6 приведены значения температур кипения и плотности некоторых альдегидов и кетонов.

Таблица 6 – Температура кипения и плотность (ρ) альдегидов и кетонов

Название	Формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$ (при 20°C)
Формальдегид	HCHO	-21	0,82
Ацетальдегид	CH_3CHO	21	0,778
Пропаналь	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	49	0,797
Бутаналь	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	76	0,803
Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	53	0,841
Кротоновый альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	104	0,852
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	179	1,05
Салициловый альдегид	$o\text{-HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	197	1,16
Ацетон	CH_3COCH_3	56,1	0,781
Глиоксаль	$\text{OHC}-\text{CHO}$	50,4	1,140
Бензофенон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	306	
Метилфенилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	202	1,028

Химические свойства альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны принадлежат к числу наиболее реакционно способных органических соединений, причем альдегиды активнее кетонов. Высокая активность оксосоединений связана с наличием вих молекуле карбонильной группы и особенностями ее строения:



Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует 3 σ -связи (одна из них связь $\text{C}-\text{O}$), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в π -связи $\text{C}-\text{O}$, две другие содержат неподеленные электронные пары. π -Связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода (рис. 11).

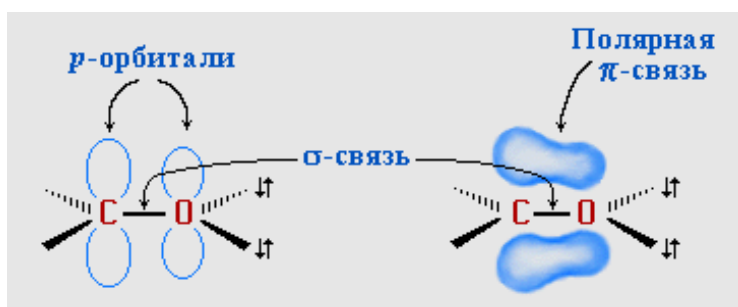
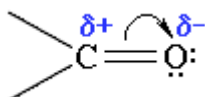


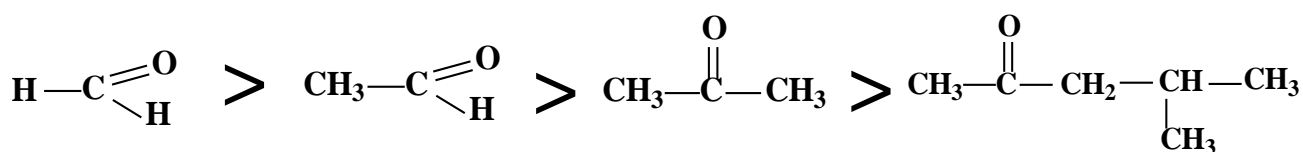
Рисунок 11 – Электронное строение спиртов

Связь $\text{C}=\text{O}$ сильно полярна. Электроны кратной связи $\text{C}=\text{O}$, в особенности более подвижные p -электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд. Поэтому углерод в химических реакциях подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород – электрофильными, в том числе H^+ :



Введение в углеводородный радикал заместителя, снижающего электронную плотность у карбонильного атома углерода, увеличивает его способность взаимодействовать с нуклеофильным реагентом, и наоборот, электронодонорные заместители снижают реакционную активность в реакциях с нуклеофильными реагентами. Поэтому алифатические альдегиды и кетоны более реакционноспособны, чем ароматические оксосоединения.

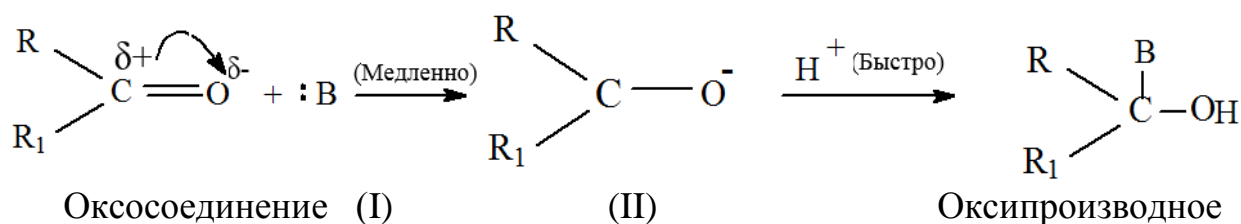
Оксосоединения с большими углеводородными радикалами менее активны. Альдегиды обладают большей реакционной способностью по сравнению с кетонами:



Для альдегидов и кетонов характерны реакции присоединения, замещения, окисления, конденсации, полимеризации.

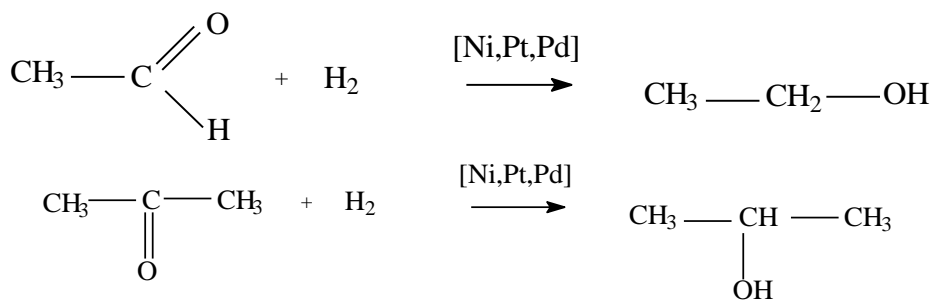
Реакции присоединения

Реакции присоединения (Ad_N) к альдегидам и кетонам идут по месту разрыва двойной связи между атомами кислорода и углерода карбонильной группы. Атом углерода при этом взаимодействует с нуклеофильным реагентом (I), образуется анион (II), который присоединяет протон:



Присоединение водорода (восстановление)

При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а при восстановлении кетонов – вторичные. Реакция протекает в присутствии катализаторов (Ni, Co, Pt, Pd), а также при использовании в качестве восстановителя тетрагидроалюмината лития (LiAlH_4) или водорода в момент выделения:



Присоединение синильной кислоты (цианид-иона)

Реакция протекает только в присутствии оснований:



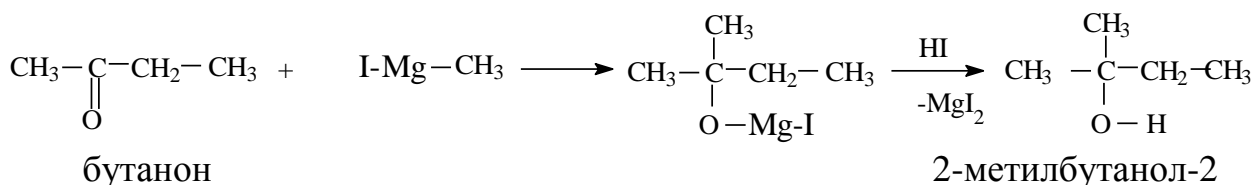
нитрил α -оксипропионовой кислоты

Присоединение магнийорганических соединений

Радикал магнийорганического соединения присоединяется к атому углерода, остальная часть к атому кислорода, образуется алко-голят. При разложении алкоголята водным раствором кислоты полу-чаются спирты:



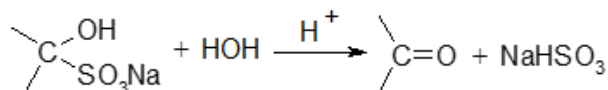
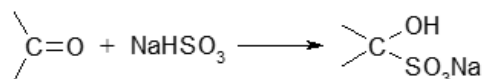
Эта реакция позволяет из альдегида получить вторичный спирт с большим количеством атомов углерода, а из кетонов – третичный спирт:



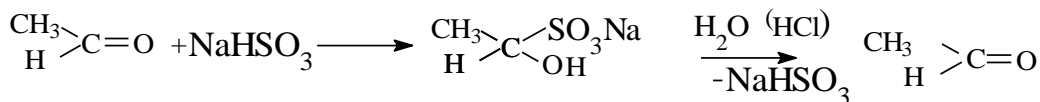
Взаимодействие с гидросульфитом натрия

Альдегиды и кетоны, содержащие метильную группу, связанную с карбонилем, а также кетоны алициклического ряда при взбалтывании с концентрированным раствором гидросульфита натрия образуют кристаллические белые гидросульфитные производные. Гидросульфитные соединения при нагревании с водными растворами соды или кислоты гидролизуются с образованием

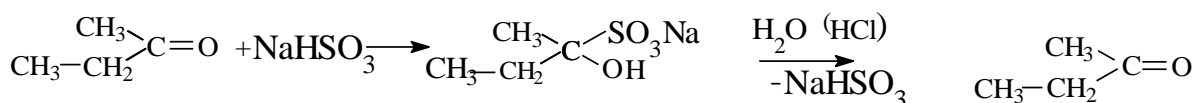
исходных альдегидов или кетонов. Эта реакция используется для выделения альдегидов и кетонов из смеси с другими веществами:



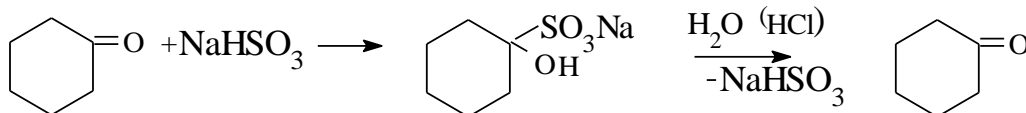
Например:



этаналь



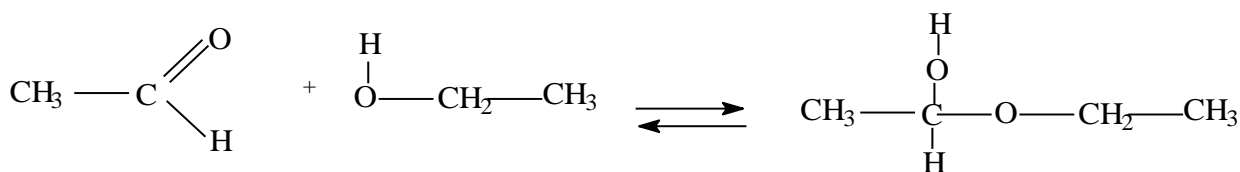
бутанон (метилэтилкетон)



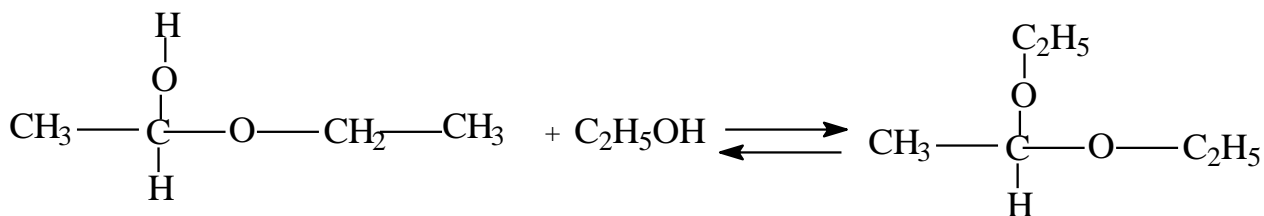
циклогексанон

Взаимодействие альдегидов со спиртами

В присутствии безводных сильных кислот к альдегидам легко присоединяются спирты с образованием *ацеталей*¹⁷:



Полуацеталь

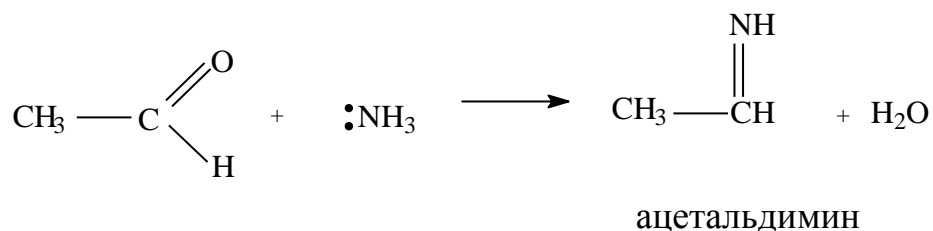


Ацеталь

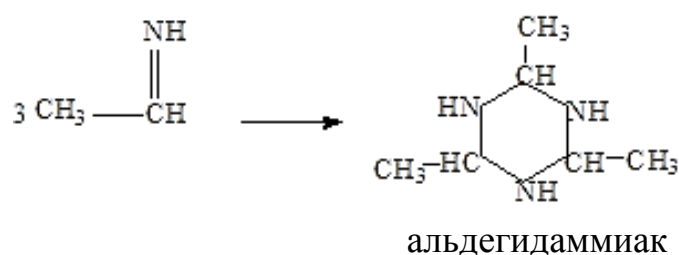
¹⁷Ацетали – приятно пахнущие бесцветные жидкости. Плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в спирте. Участвуют во многих биохимических процессах. Влияют на аромат и вкус пищевых продуктов, например, на букет вина.

Действие аммиака на альдегиды и кетоны

С аммиаком альдегиды образуют кристаллические вещества – *альдегидаммиаки*

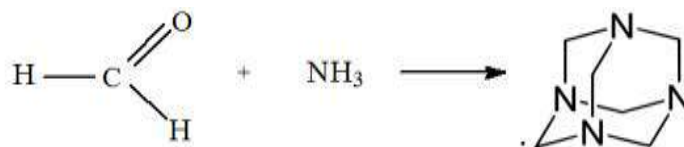


Полученный альдимин легко полимеризуется:



При действии разбавленных кислот альдегидаммиаки дают исходные альдегиды и аммониевые соли.

Кетоны взаимодействуют с аммиаком в жестких условиях с образованием сложных продуктов. Например:



Гексаметилентетрамин (уротропин)¹⁸

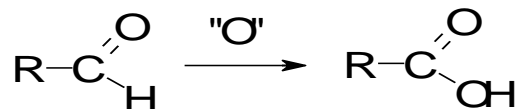
Реакции замещения карбонильного кислорода

Взаимодействие с пентахлоридом и бромидом фосфора. При взаимодействии с PCl_5 или PBr_5 атом кислорода в молекуле альдегида или кетона замещается двумя атомами галогена:

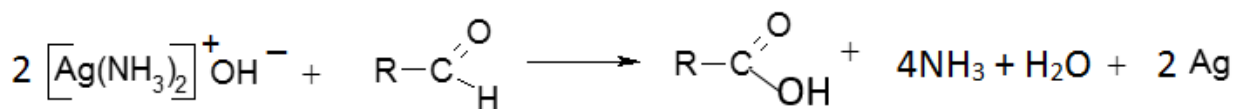
¹⁸ В пищевой промышленности зарегистрирован как консервант. Часто применяется в сыроделии, а также для консервации икры. Иногда спрессованный в виде брикетов уротропин применяют в качестве горючего (сухой спирт).

Реакции окисления

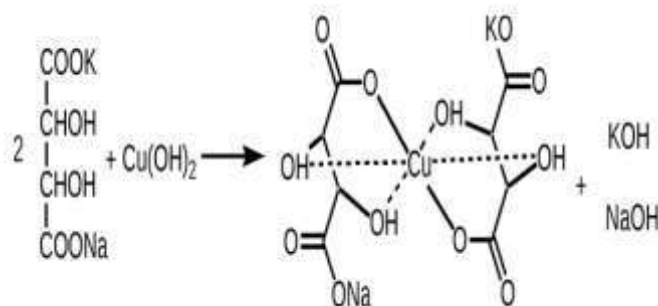
Альдегиды легко окисляются даже при действии слабых окислителей с образованием карбоновых кислот с тем же числом атомов углерода:



Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра приводит к восстановлению серебра тонким слоем в виде зеркального налета покрывающего реакционный сосуд, поэтому реакцию называли реакцией «серебряного зеркала»:

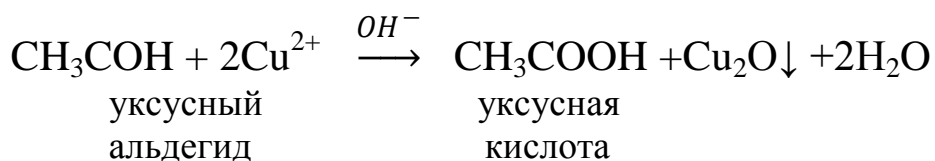


Легко окисляются альдегиды реактивом Фелинга. Реактив Фелинга состоит из равных объемов раствора соли винной кислоты – тартрата натрия-калия и раствора сульфата меди в щелочной среде. При взаимодействии тартрата и гидроксида меди (II) образуется комплексная соль фиолетового цвета, она и является окислителем:



комплексная соль меди (II)

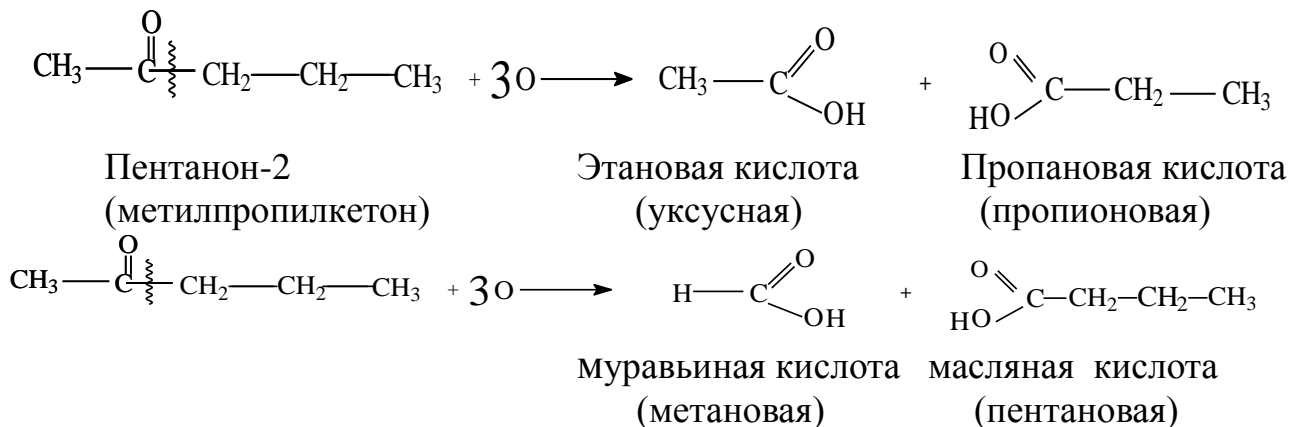
Реакцию с Фелинговой жидкостью можно записать схематически:



В результате восстановления Cu^{2+} образуется красный осадок оксида меди (I).

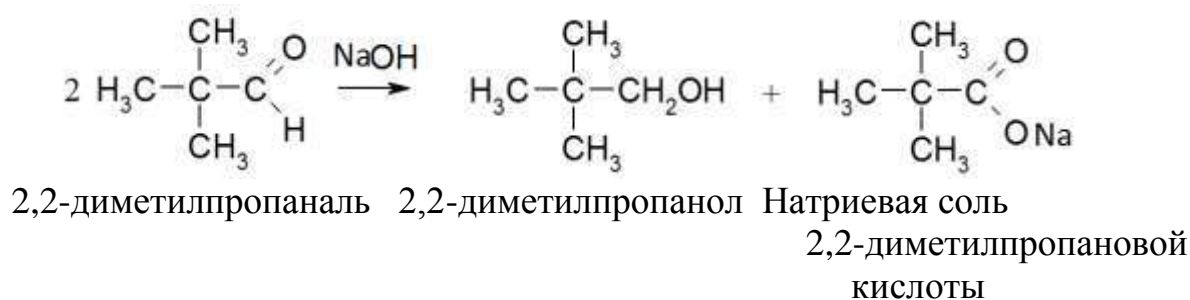
Кетоны с аммиачным раствором серебра и Фелинговой жидкостью не реагируют!

Окисление кетонов идет при действии более сильных окислителей. При этом молекула кетона расщепляется с образованием кислот с меньшим количеством атомов углерода:

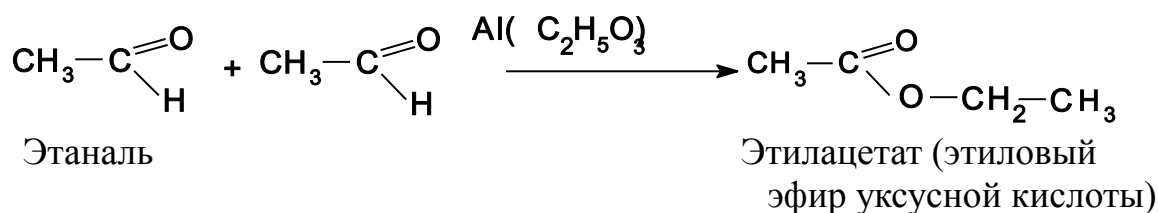


Реакция самоокисления-самовосстановления альдегидов (реакция Канницаро)

Молекула альдегидов в присутствии концентрированных щелочей может окисляться за счет другой молекулы альдегида, которая при этом восстанавливается до спирта.



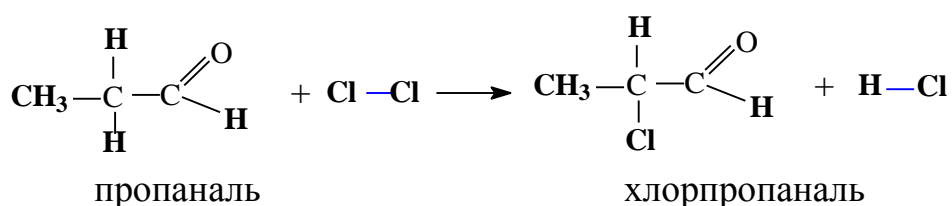
Реакция Тищенко – образование сложных эфиров. Алифатические альдегиды под действием этилата алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ в неводной среде образуют сложные эфиры:



Реакции, связанные с подвижностью атомов водорода в α -положении

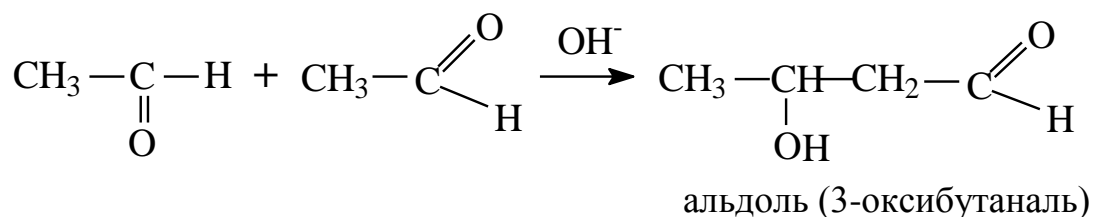
Атомы водорода в молекулах альдегидов и кетонов, находящиеся в α -положении к карбонильной группе, обладают большей подвижностью по сравнению с другими атомами водорода. Причиной является снижение электронной плотности у углеродного атома карбонила (индуктивный эффект). Эти атомы водорода можно заместить на другие, например, на атомы галогенов.

Взаимодействие оксоединений с галогенами в присутствии щелочей:

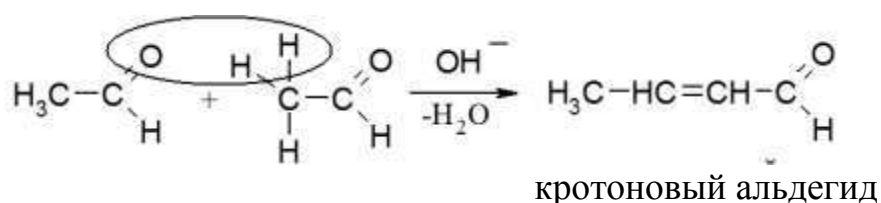


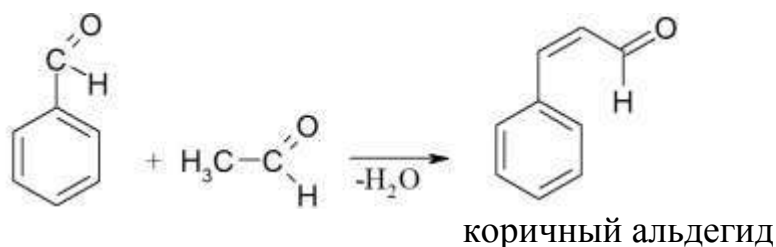
Реакции уплотнения

Альдегиды под действием щелочей и карбонатов щелочных металлов способны вступать в реакции уплотнения за счет подвижных атомов водорода в α -положении. В результате реакции две молекулы альдегида соединяются, и получаются соединения, содержащие альдегидную и гидроксильную группу, они называются *альдоли*. Такие реакции получили название *альдольная конденсация*:



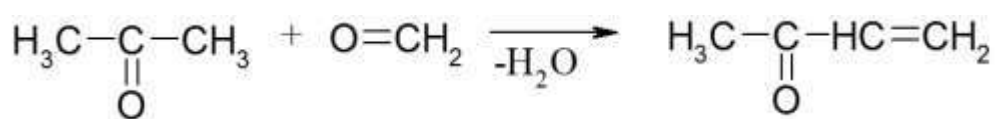
Взаимодействие альдегидов при нагревании идет с потерей воды (поликонденсация). Эта реакция называется реакцией кротоновой конденсации:





Реакция позволяет перейти от предельных альдегидов к непредельным.

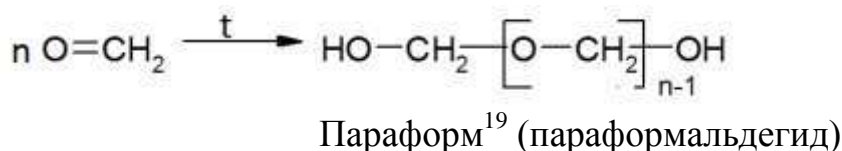
Низкомолекулярные кетоны так же способны вступать в реакции альдольной и кротоновой конденсации:



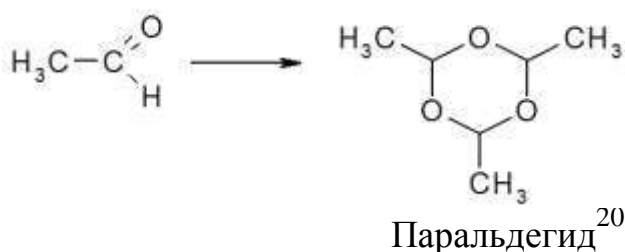
Если у α -углеродных атомов нет атомов водорода, то альдегиды вступают в другие реакции.

Полимеризация альдегидов

При нагревании с кислотами альдегиды полимеризуются с образованием различных продуктов:



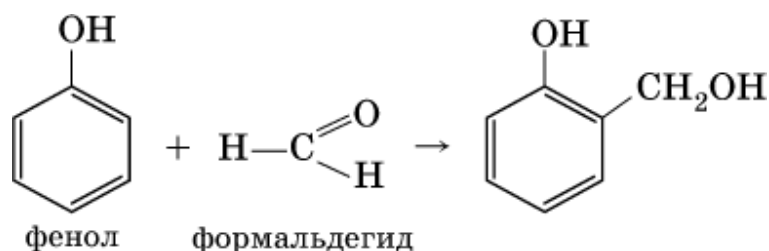
Реакция обратима, поэтому параформальдегид всегда содержит некоторое количество формальдегида и имеет его запах.



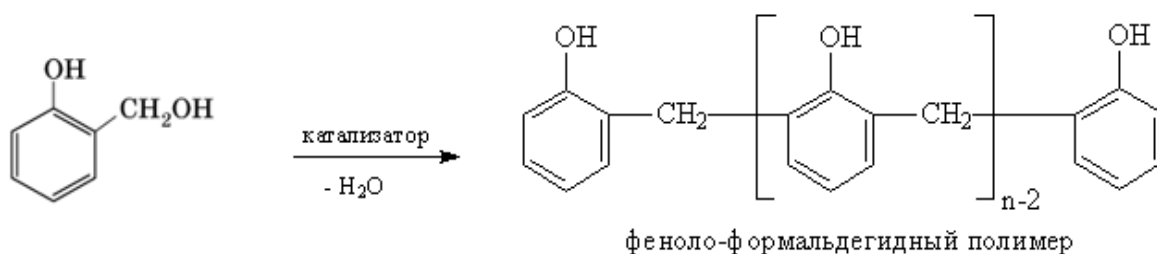
¹⁹Параформ – белый, рыхлый порошок с запахом формальдегида. При нагревании легко переходит в газообразное состояние, горючий. Одно из лучших дезинфицирующих средств.

²⁰ Паральдегид – бесцветная жидкость, растворимая в воде и органических растворителях. Используется в фармакологии как успокоительное, противосудорожное лекарственное средство, как растворитель, консервант, исходное вещество для производства пластмасс.

Взаимодействие альдегидов с фенолами. Фенолформальдегидные смолы. В кислой или щелочной среде альдегиды реагируют с фенолами с образованием фенолоспиртов:



При нагревании фенолоспирты конденсируются с образованием полимеров различного строения, в зависимости от условий проведения реакции:



Фенолформальдегидные смолы применяются для получения пластмасс, синтетических клеев, лаков, герметиков.

Сравнительные свойства альдегидов и кетонов

Как для альдегидов, так и для кетонов характерны реакции:

- присоединения водорода;
- цианид-иона;
- магнийорганических соединений;
- гидросульфита натрия;
- взаимодействие с гидросиламином;
- взаимодействие с фенилгидразином;
- взаимодействие с пентахлоридом фосфора.

Кетоны в отличие от альдегидов:

- не окрашивают раствор фуксинсерной кислоты;
- в мягких условиях не конденсируются под действием щелочей;
- окисляются только сильными окислителями, т. е. не реагируют с Фелинговой жидкостью и с аммиачным раствором оксида серебра.

Отдельные представители альдегидов и кетонов

Формальдегид. Метаналь (*formīsa* – муравей) – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях. Ирритант²¹, токсичен.

Метаналь применяют для производства фенолоформальдегидных пластмасс и многих лекарственных препаратов, например уротропина.

Раствор формальдегида в воде называют формалином, его используют для хранения биопрепаратов, протравливания семян перед посевом, дубления кож.

Уксусный альдегид (*этаналь, ацетальдегид*) – бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворяется в воде, спирте, эфире. Из-за очень низкой температуры кипения (20,2 °C) хранят и перевозят ацетальдегид в виде тримера – паральдегида.

Ацетальдегид токсичен при действии на кожу, ирритант, возможно, канцероген. Он является загрязнителем воздуха при горении, курении, в автомобильных выхлопах. Образуется при термической обработке полимеров и пластиков.

Основное количество получаемого в промышленности ацетальдегида используют для производства уксусной кислоты, а также различных пластмасс и ацетатного волокна.

Бензойный альдегид – маслянистая жидкость с запахом горького миндаля. Желтеет при хранении и окисляется кислородом воздуха до пероксида бензоила (взрывоопасна).

Применяется для синтеза красителей, душистых веществ. Используется в парфюмерно-косметических композициях, как пищевой ароматизатор, как растворитель.

Ацетон – бесцветная легкоподвижная летучая жидкость с характерным запахом. Полностью смешивается с водой и большинством органических растворителей. Ацетон хорошо растворяет многие органические вещества (ацетилцеллюлозу, воск, резину). В качестве растворителя используется в производстве красок, лаков и олифы, резины, пластмасс, красителей, взрывчатых веществ.

Применяется в производстве смазочных масел и изготовлении искусственного шелка и синтетической кожи.

²¹Ирританты — группа веществ, вызывающих раздражительные реакции при попадании на слизистые и кожу, воздействующих на дыхательные пути (респираторный эффект).

Акролеин (*пропеналь*) – бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом. Акролеин является токсичным, сильно раздражающим слизистые оболочки глаз и дыхательных путей соединением. Относится к I классу опасности (чрезвычайно опасные вещества). Акролеин является одним из продуктов термического разложения глицерина и жиров-глицеридов, чем объясняется раздражающие слизистые оболочки свойства дыма горелых жиров.

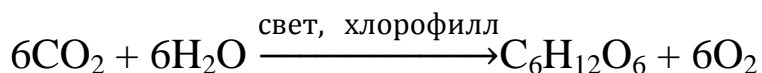
Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется изомерия альдегидов и кетонов?
2. Почему в названии кетонов указывают местоположение карбонильной группы, а в названии альдегидов – нет?
3. Какие карбонильные соединения получаются при окислении пропанола-1 и пропанола-2? Напишите уравнения реакций, назовите их.
4. С помощью какой качественной реакции можно отличить пропаналь от пропанона? Подтвердите уравнениями реакций Ваше утверждение.
5. Какие продукты получаются при восстановлении альдегидов и кетонов? Назовите основные восстановители.
6. Какие окислители применяют для окисления альдегидов? Кетонов? Почему?
7. По какому механизму идет реакция присоединения по карбонильной группе в альдегидах и кетонах? Почему?
8. Как называется продукт полимеризации формальдегида?
9. Какие химические реакции можно провести как для альдегидов, так и для кетонов?

3.3. Углеводы

Углеводы, или другое название сахара, являются одной из наиболее важных и распространенных групп природных органических соединений, они составляют до 80 % массы сухого вещества растений и около 2 % массы сухого вещества животных организмов.

В растениях углеводы образуются из оксида углерода (IV) и воды в процессе фотосинтеза:



Свое название этот класс органических соединений получил потому, что соотношение водорода и кислорода в молекулах первых известных их представителей было 2:1 и общую формулу можно было написать $C_n(H_2O)_m$.

Однако по мере изучения сахаров оказалось, что существуют углеводы, состав которых не соответствует этой формуле (например, дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$).



Рисунок 12 – Классификация углеводов

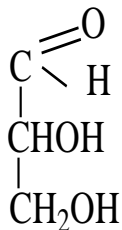
Моносахариды (монозы) являются многоатомными альдегидо- или кетоспиртами, в зависимости от количества атомов углерода они делятся на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы.

Полисахариды образуются из моносахаридов. Они подразделяются на сахароподобные (I порядка) и несакхароподобные или полисахариды (II порядка). Сахароподобные углеводы могут содержать две молекулы моносахаридов, тогда они называются дисахаридами и более (до 10) – олигосахаридами.

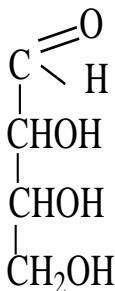
Моносахариды

Альдозы

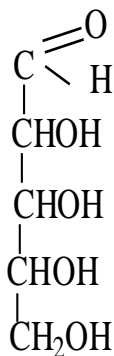
Состав альдегидоспиртов может быть выражен следующими структурными формулами:



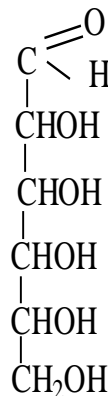
альдотриозы



альдотетрозы



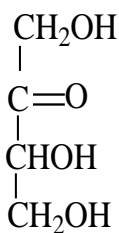
альдопентозы



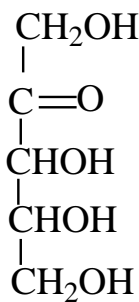
альдогексозы

Кетозы

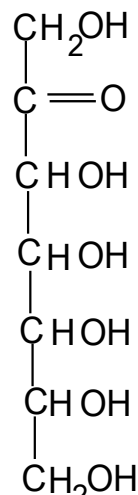
Кетоспирты также могут содержать разное количество атомов углерода:



кетотетрозы



кетопентозы



кетогексозы

Все альдозы и кетозы существуют в виде нескольких оптических изомеров.

Оптическая изомерия. Поляризация света

В 1815 г. французский физик Жан-Батист Био открыл существование оптической активности для органических соединений. Было установлено, что некоторые органические соединения имеют способ-

ность вращать плоскость поляризации поляризованного света. Вещества, которые обладают такой способностью, называются оптически активными.

Если луч обычного света, в котором электромагнитные колебания распространяются в разных плоскостях, пропустить через призму Николя, то выходящий свет будет плоско-поляризованным. В таком луче электромагнитные колебания совершаются только в одной плоскости. Эту плоскость называют плоскостью поляризации (рис. 13).

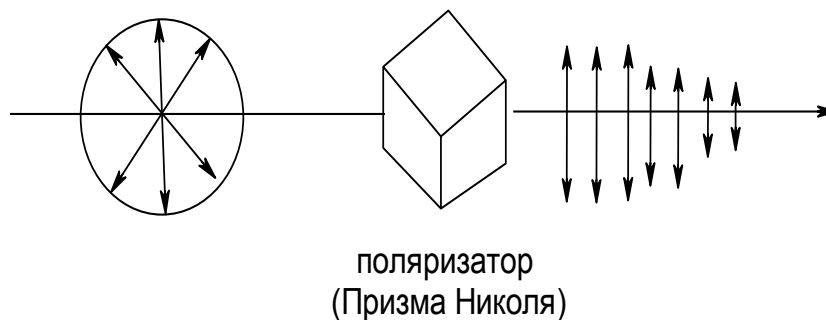


Рисунок 13 – Схема поляризации луча света

Если на пути плоско-поляризованного света поместить кювету с оптически активным веществом, то плоскость поляризации света будет поворачиваться на определенный угол α (рис. 14):

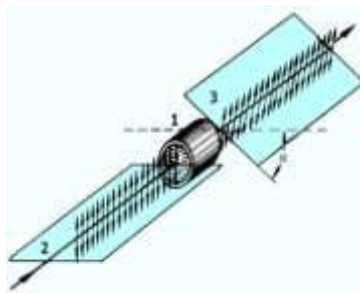


Рисунок 14 – Схема изменения угла поляризации света оптически активным веществом: 1 – кювета с раствором вещества; 2 – плоскость поляризации света до кюветы; 3 – плоскость поляризации света после кюветы

Если вещество отклоняет плоскость поляризации вправо, его называют правовращающим, если влево – левовращающим. Правое вращение обозначают знаком (+), левое – знаком (–).

Оптическую активность измеряют с помощью приборов, называемых поляриметрами.

Одной из причин возникновения оптической активности органических молекул является наличие в их структуре sp^3 -гибридизированного атома углерода, связанного с четырьмя разными заместителями. Такой атом углерода называется хиральным, или *асимметрическим*. Часто для него применяют более общее название – хиральный центр. В структурных формулах асимметрический атом углерода принято обозначать звездочкой – C*.

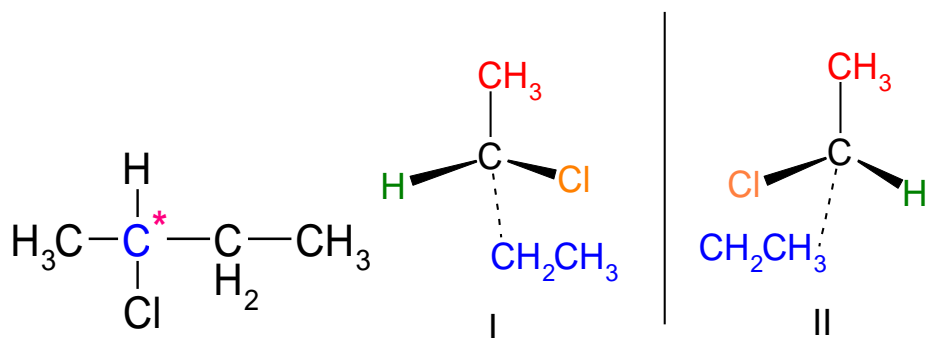
Соединения, содержащие один асимметрический атом углерода, существуют в виде двух стереоизомеров, относящихся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отображению. Такие изомеры называются *энантиомерами*.

Свойство молекул не совмещаться со своим зеркальным изображением называется хиральностью, а молекулы называют хиральными. Наглядным примером могут служить левая и правая руки, которые являются зеркальным отражением друг друга, но вместе с тем их нельзя совместить.

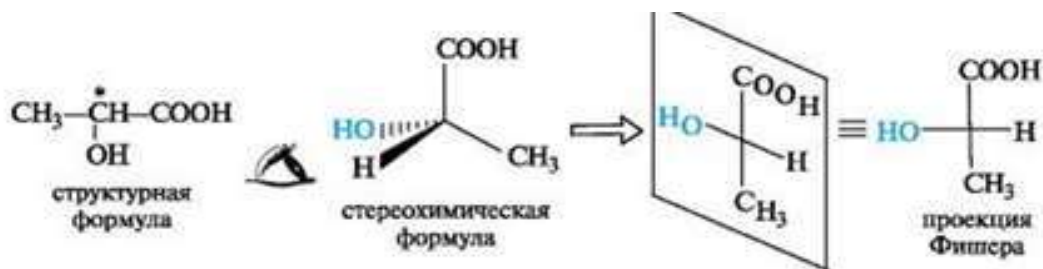
Порядок расположения заместителей у асимметрического атома углерода называется *конфигурацией*.

Способ изображения оптически активных молекул предложен в конце XIX в. немецким химиком Э. Фишером. Углеродная цепь изображается вертикальной линией, на конце которой пишут первую и последнюю функциональные группы (альдегидную группу всегда пишут сверху). Группы H и OH пишут слева и справа от цепи в соответствии с их пространственным расположением в молекуле.

Рассмотрим на примере 2-хлорбутана. В молекуле второй атом углерода асимметрический. Это соединение может существовать в виде двух оптических изомеров, отличающихся расположением заместителей у асимметрического атома в пространстве:



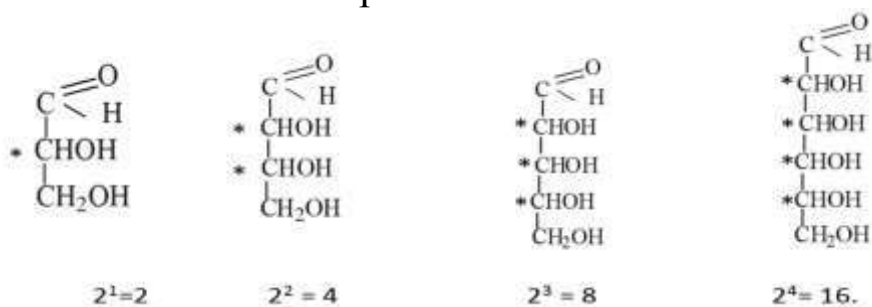
Проекционные формулы Фишера:



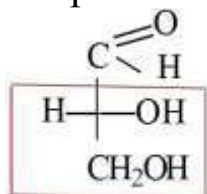
Энантиомеры обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами (температурой кипения, температурой плавления, растворимостью, электропроводностью и др.), вращают плоскость поляризации поляризованного луча на один и тот же по величине угол, но отличаются знаком вращения, один вращает плоскость поляризации влево, другой – вправо. Они с различной скоростью реагируют с другими хиральными соединениями, а также имеется различие в физиологическом действии.

Смесь равных количеств энантиомеров оптически неактивна, ее называют рацемической смесью (*рацематом*). Рацематы отличаются от индивидуальных энантиомеров физическими свойствами, они могут иметь различную температуру плавления, растворимость, отличаются спектральными характеристиками.

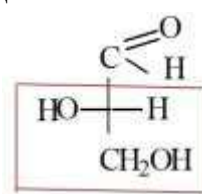
Если молекула имеет один асимметрический атом, то она существует в виде двух изомеров, если же молекула имеет несколько асимметрических атомов углерода, то число возможных изомеров увеличивается. Число оптических изомеров определяют по формуле 2^n , где n – количество асимметрических атомов.



Изомеры альдоз образуют два генетических ряда, которые исходят из энантиомеров глицеринового альдегида:



D(+) – глицериновый альдегид



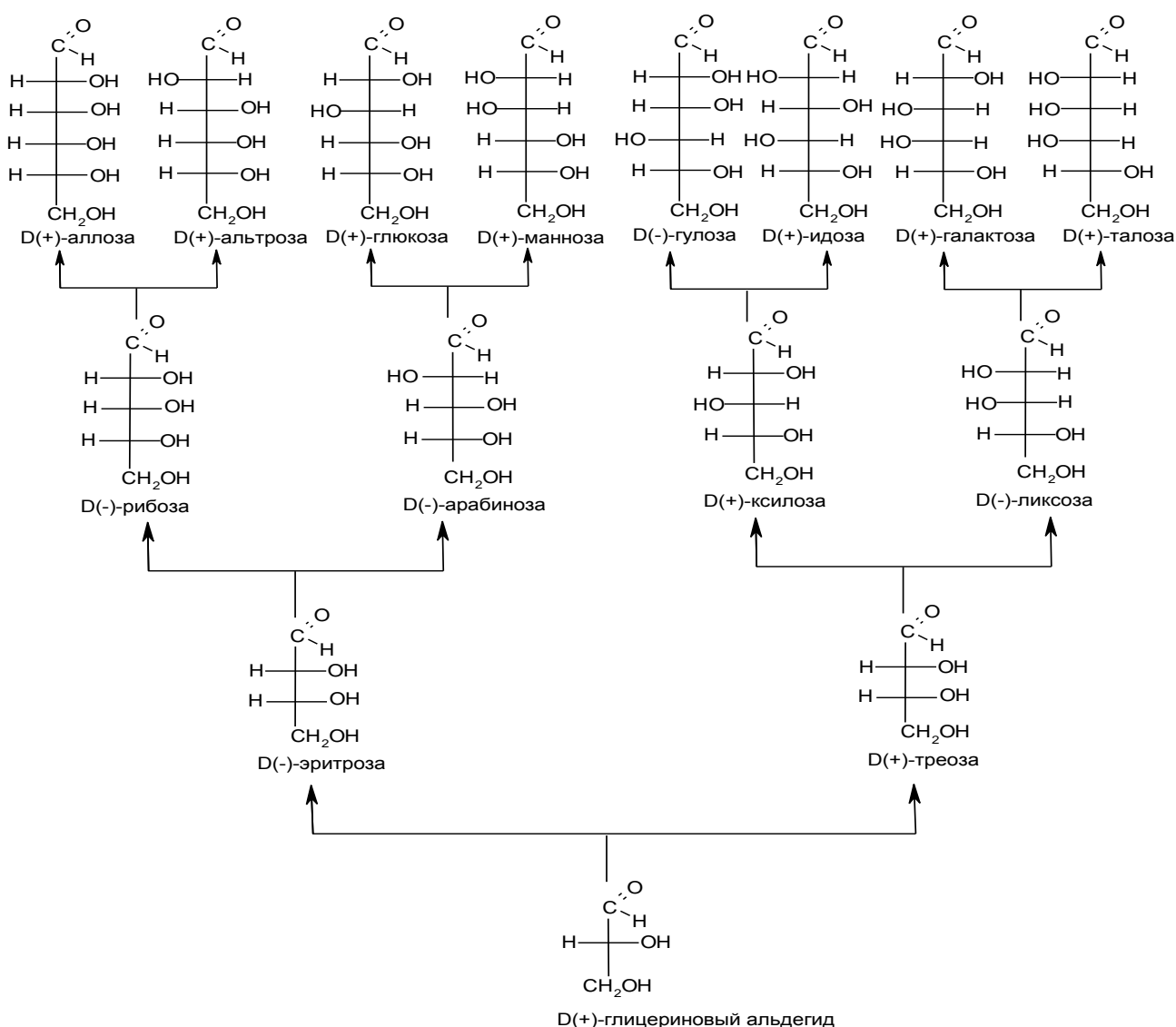
L(–) – глицериновый альдегид

Принадлежность моносахарида к тому или иному генетическому ряду определяется по конфигурации его последнего асимметрического атома углерода. Если она соответствует конфигурации D-глицеринового альдегида, т. е. последний гидроксид расположен справа, то углевод относится к D-ряду. Принадлежность моносахарида к тому или иному ряду (D или L) указывает только на то, что он теоретически может быть получен из D-глицеринового альдегида или L-глицеринового альдегида.

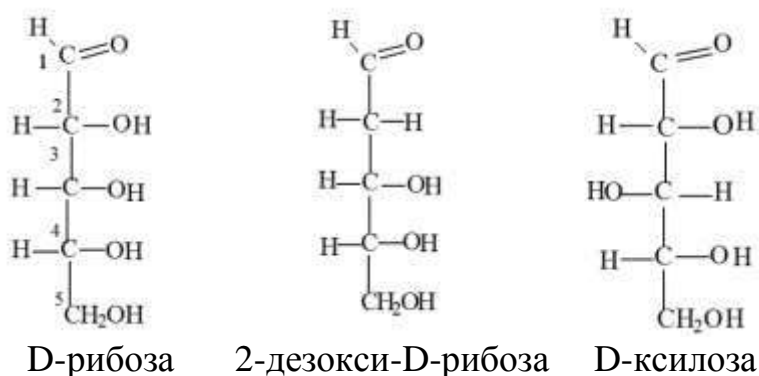
Направление вращения растворами моносахаридов плоскости поляризации света зависит от конфигурации всех асимметрических атомов, поэтому может быть D (+) и D (-), L (+) и L(-).

Наиболее распространены в природе пентозы и гексозы. Большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

Генетический ряд D-глицеринового альдегида

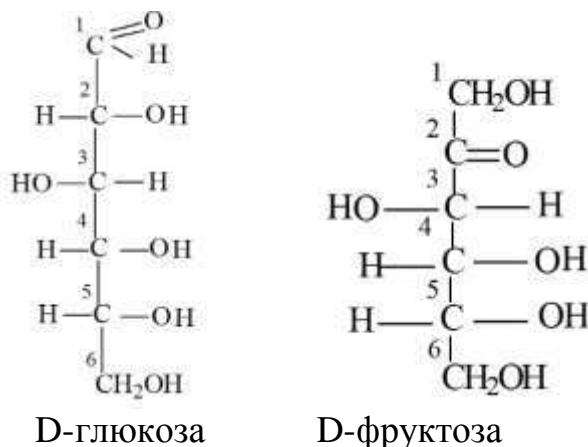


Из альдопентоз наиболее известны:



Из альдогексоз широко распространены D-глюкоза, D-манноза и D-галактоза.

Наиболее распространенной кетозой является D-фруктоза:



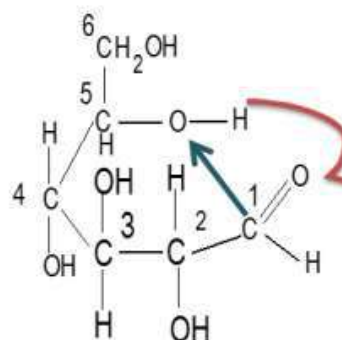
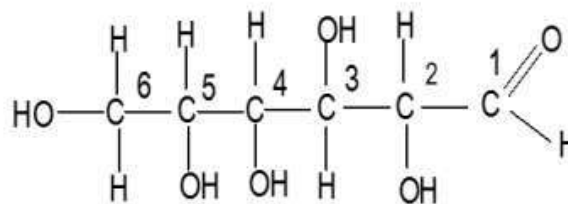
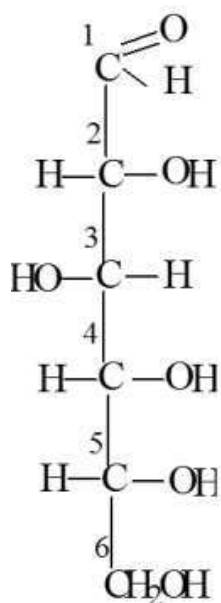
Циклические формы моносахаридов

Моносахариды могут иметь двоякое строение:

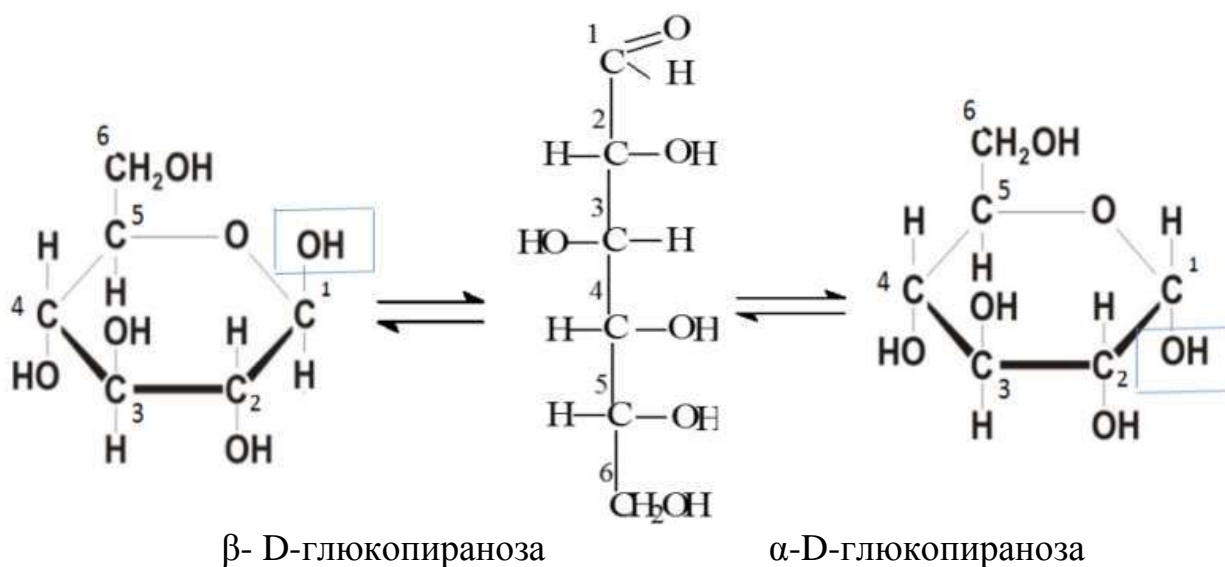
1. Альдегидо- или кетоспиртов.
2. Циклических полуацеталей, не имеющих свободной карбонильной группы.

В кристаллическом состоянии моносахариды находятся в циклической форме, а в растворе устанавливается равновесие между циклической и открытой оксоформой – *циклоцепная таутометрия*.

Образование циклических форм происходит из-за взаимодействия альдегидной группы с гидроксильной группой пятого (C₅) или, реже, четвертого (C₄) углеродного атома. Эти атомы из-за конфигурации углеродной цепи сближаются друг с другом в пространстве.




Атом водорода гидроксильной группы (C_5 или C_4) присоединяется к кислороду карбонильной группы за счет разрыва π -связи, образуя полуацетальный или гликозидный гидроксил (показан в рамке). Атом кислорода гидроксильной группы после отщепления от него водорода соединяется с атомом углерода альдегидной группы (C_1). Возникает кислородный мостик (C_1-O-C_5) и замыкается шестичленный цикл:




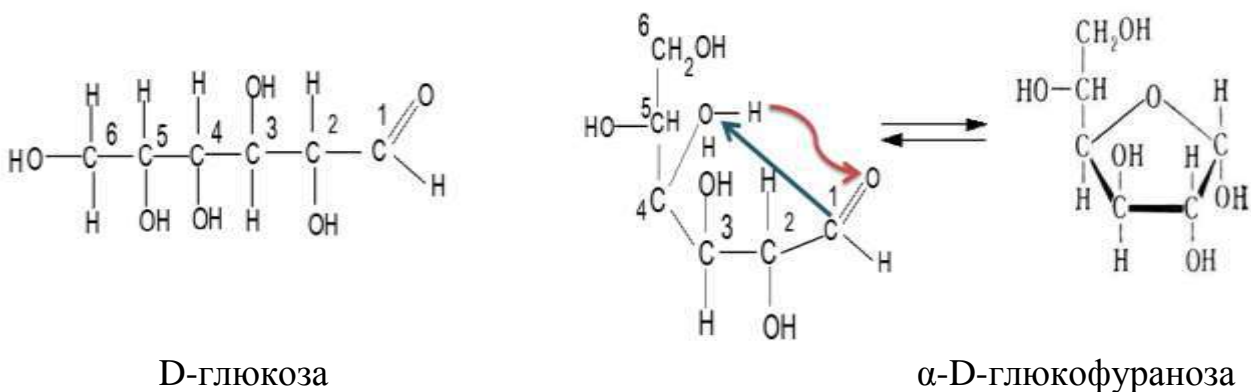
Образовавшиеся соединения относятся по своей структуре к внутренним циклическим полуацеталам, поэтому циклические формы моноз еще называют *полуацетальными*.

В полуацетальной форме нет свободной карбонильной группы. Первый атом углерода превратился в асимметрический. В результате при замыкании цикла получают две полуацетальные формы, отличающиеся одна от другой пространственным расположением гликозидного гидроксила. Та циклическая форма, у которой гликозидный гидроксил расположен по ту же сторону, что и гидроксил, определяющий отношение к D или L-ряду (цис-положение), называется α -формой (для D-ряда внизу). Транс-положение гликозидного гидроксила определяет β -форму.

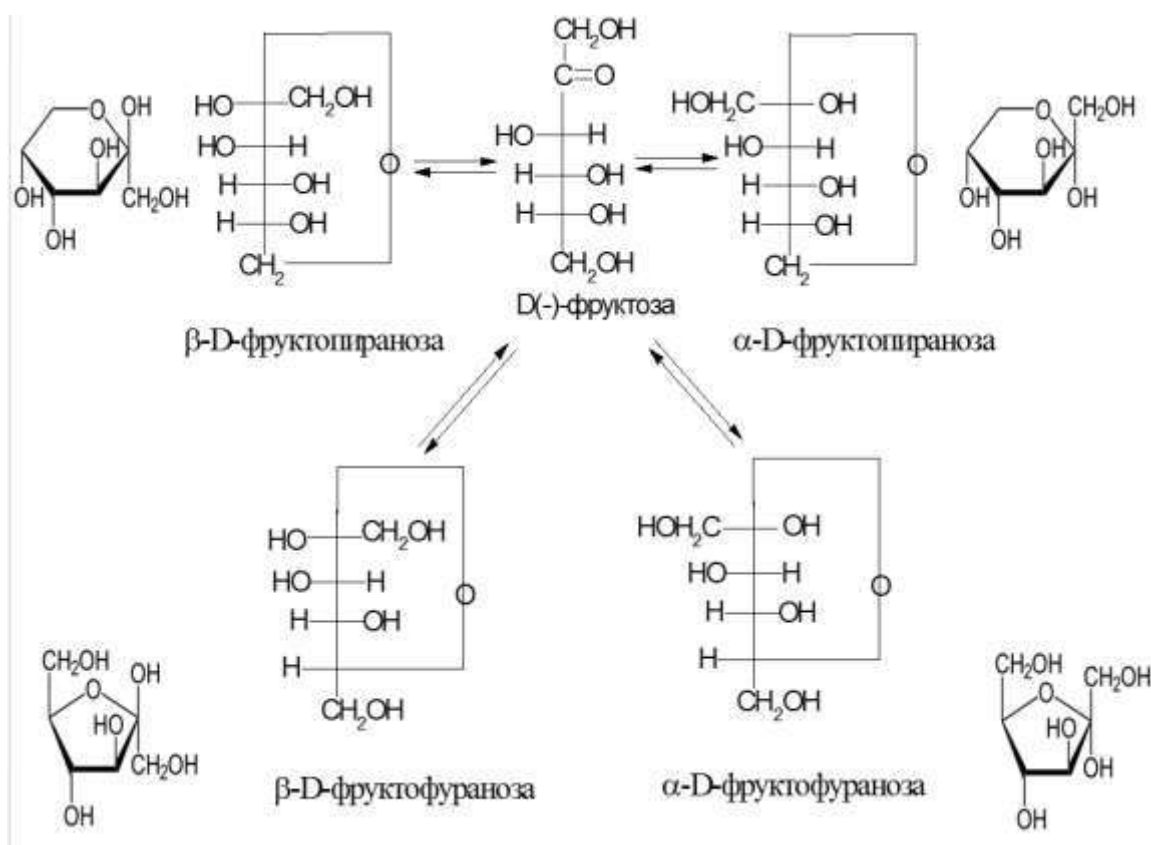
Шестичленное полуацетальное кольцо моноз по своему строению похоже на гетероциклическое соединение пиран , поэтому называется *пиранозным*.

α - и β -формы называются *дистереомеры* или *аномеры*, их физические и химические свойства различаются, так α -D-глюкоза плавится при температуре 146 °C, а β -D-глюкоза – при 149 °C.

Если альдегидная группа реагирует с гидроксилом атома C₄, то замыкается пятичленное кольцо (C₁-O-C₄). По аналогии с гетероциклическим соединением фуран , такую циклическую форму называют *фуранозной*.



В растворах переход моноз из одной формы в другую происходит непрерывно, такой переход называется **таутометрия**. Переход одних таутомерных форм моноз в другие до наступления состояния равновесия приводит к изменению угла вращения плоскости поляризации луча света. Это явление называется **мутаротация**.



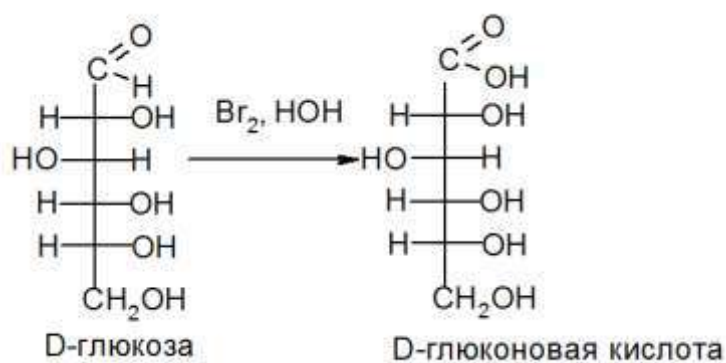
Химические свойства моносахаридов

Химические свойства моноз обусловлены наличием в молекуле гидроксильных, карбонильной группы (открытая форма), и полуацетального гидроксила (циклическая форма).

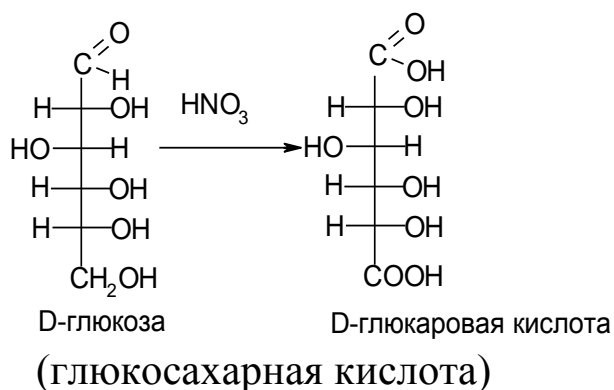
Реакции карбонильных форм моносахаридов

Окисление

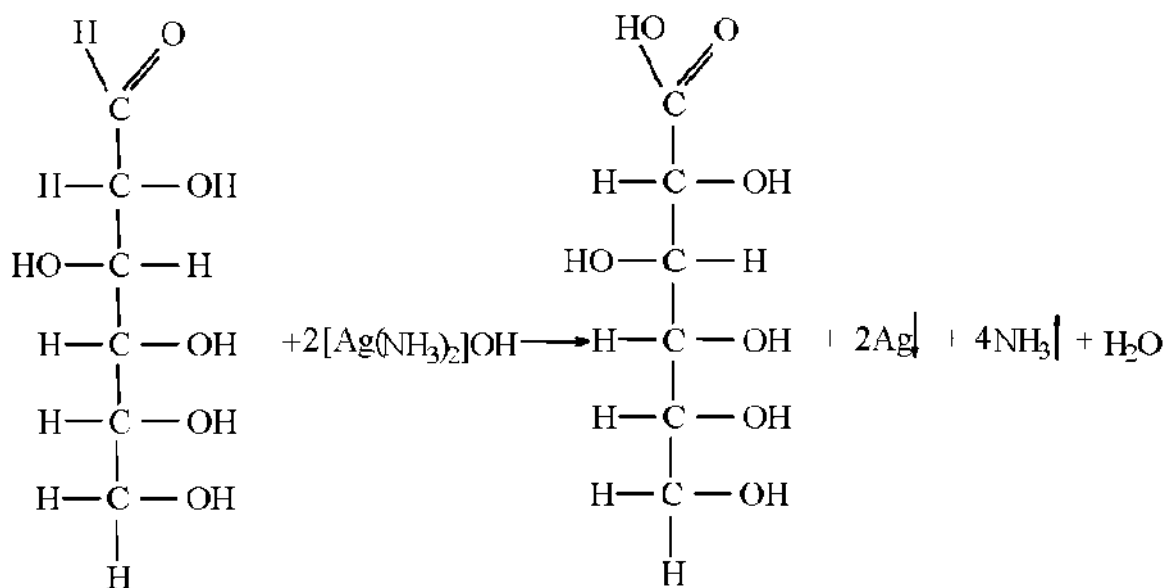
Альдозы при осторожном окислении (бромной водой или аммиачным раствором оксида серебра) образуют альдоновые кислоты, окисляется только альдегидная группа:



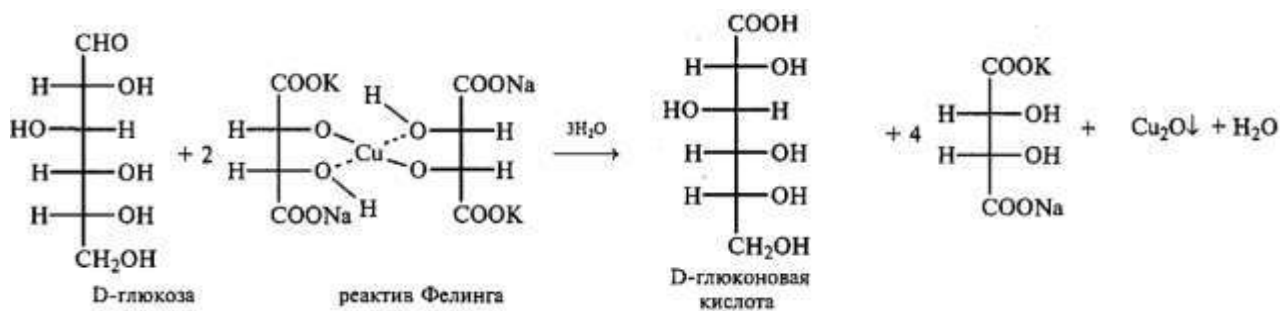
Более сильные окислители (концентрированная азотная кислота) приводят к образованию двухосновных оксикислот, которые называют сахарными кислотами:



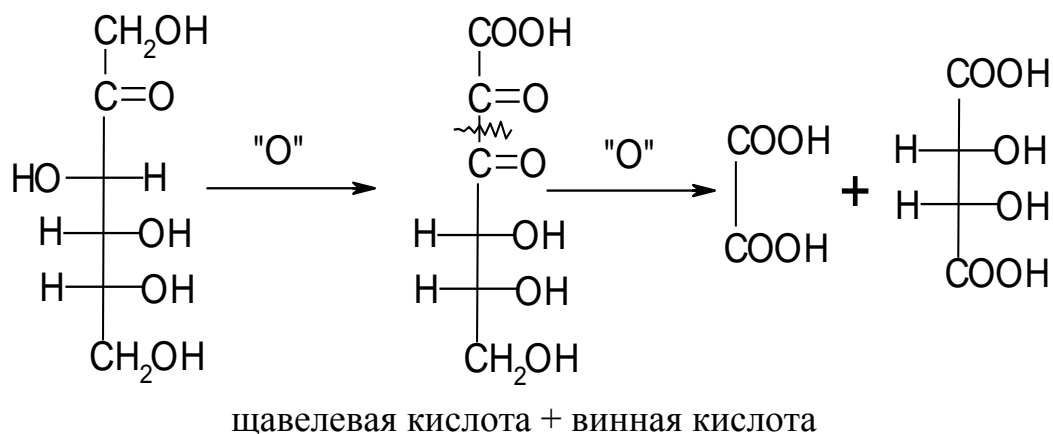
Подобно альдегидам, альдозы легко окисляются аммиачным раствором оксида серебра, т. е. вступают в реакцию «серебряного зеркала»:



Характерна для альдоз и реакция с реактивом Фелинга:

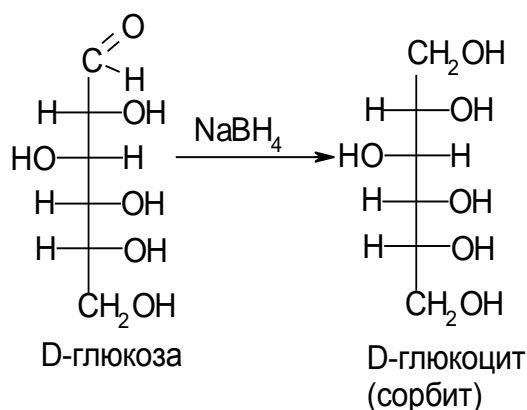
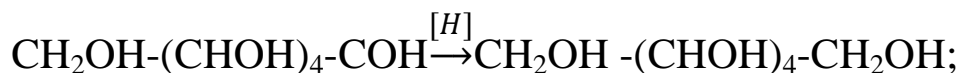


Слабыми окислителями кетозы не окисляются, они не реагируют с бромной водой, реактивом Фелинга, аммиачным раствором оксида серебра. При окислении кетоз сильными окислителями происходит расщепление молекул:



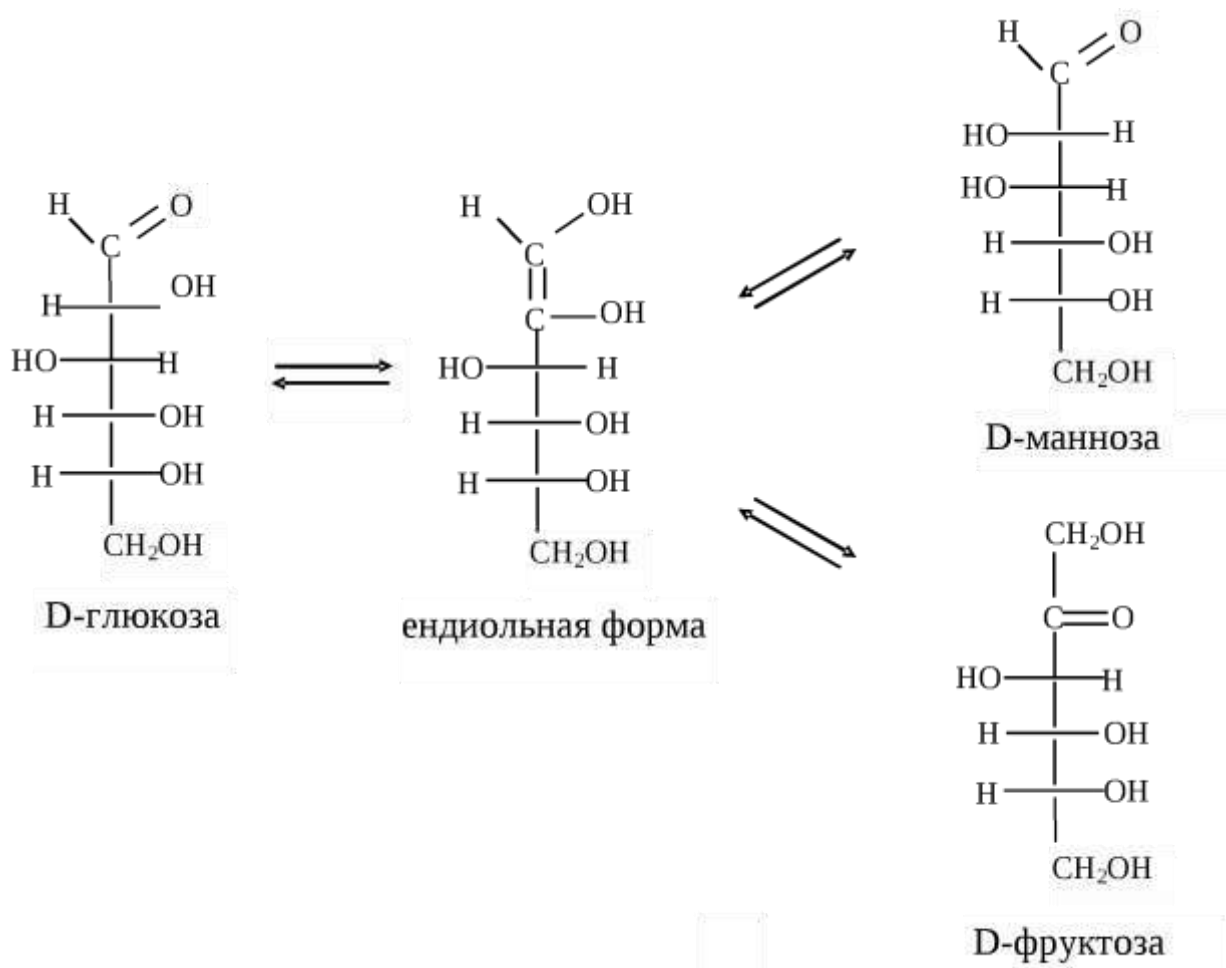
Восстановление моноз

При осторожном восстановлении моноз получают многоатомные спирты:



Действие щелочей

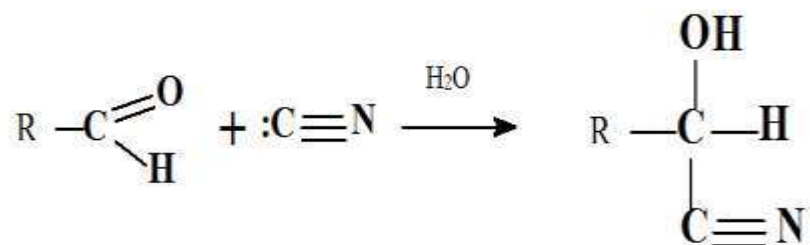
В щелочной среде альдозы могут переходить в соответствующие кетозы (реакция эпимеризации). Реакция протекает через промежуточное соединение – непредельный многоатомный спирт – ендиол. В результате эпимеризации из D-глюкозы в 0,035 %-м растворе NaOH при 35 °C за 100 ч образуется смесь, содержащая 57 % исходной D-глюкозы, 28 % D-фруктозы и 3 % D-маннозы:



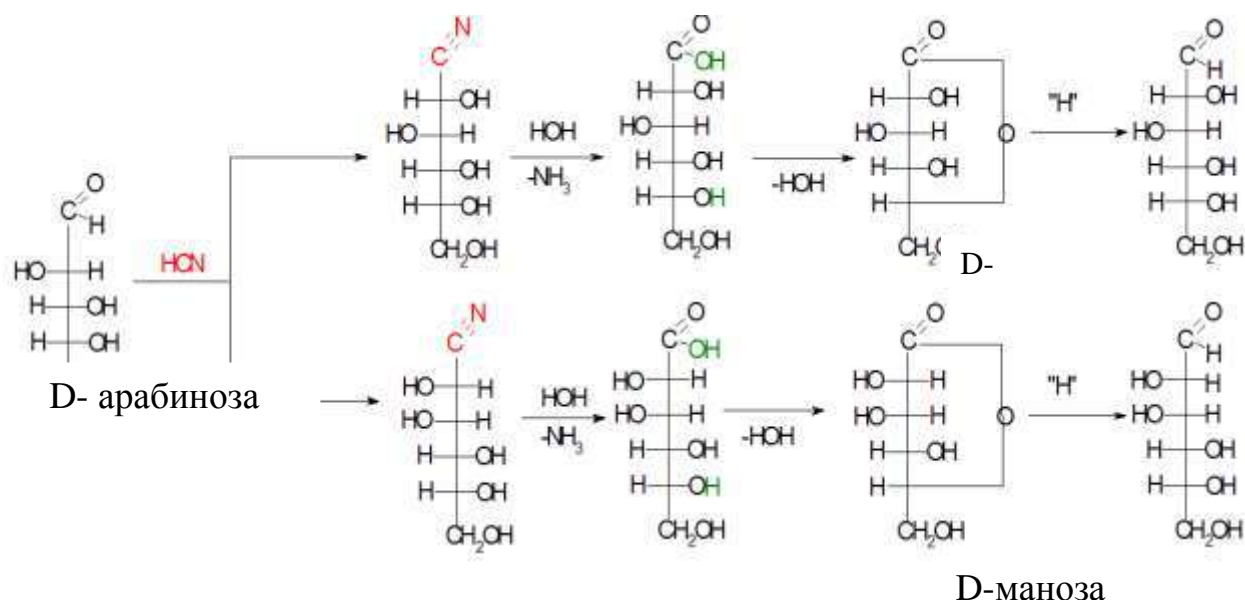
Реакция протекает под действием разбавленных растворов щелочей, слабых органических оснований, анионитов, некоторых ферментов, в ряде случаев под действием кислот, например, винной, уксусной, лимонной, разбавленной H_2SO_4 .

Реакция с синильной кислотой (оксинитрильный синтез)

Как и альдегиды, альдозы реагируют с цианид-ионом с образованием оксинитрилов:

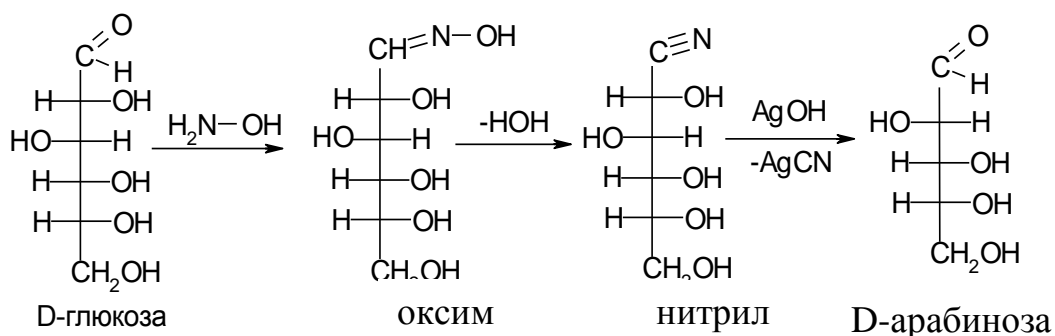


Оксинитрилы в воде гидролизуются с образованием кислот, которые затем восстанавливаются до альдоз с большим количеством атомов углерода. Таким образом, через ряд стадий получают углеводы с удлинённой углеродной цепью:

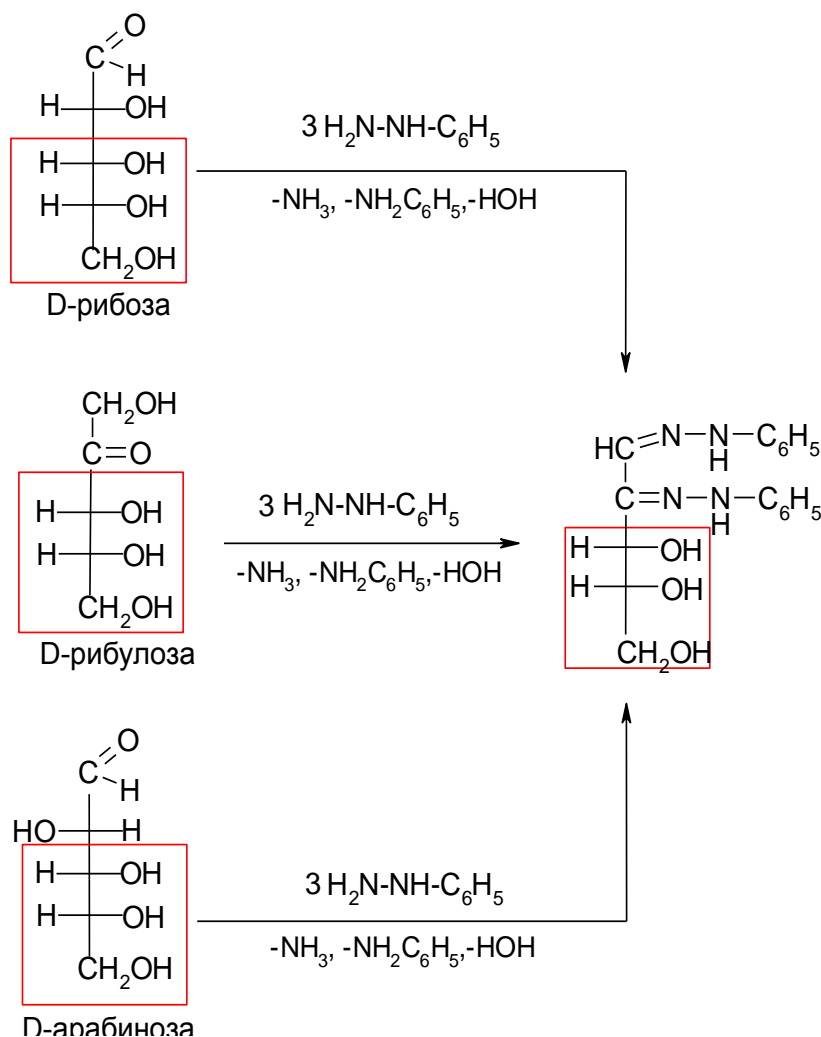


Взаимодействие с аминами

Как карбонильные соединения монозы реагируют с аминами. При помощи этого взаимодействия через ряд стадий можно получить углеводы с меньшим числом атомов углерода:



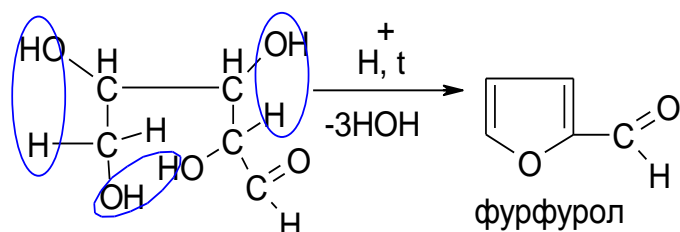
Взаимодействие альдоз и кетоз с фенилгидразином приводит к образованию соединений, в которых на каждую молекулу сахара приходится два остатка фенилгидразина. Эти соединения называются *озазон*. Озазоны – окрашенные в желтый или оранжевый цвет кристаллы, которые, в отличие от исходных сахаров, хорошо кристаллизуются и имеют четкие температуры плавления. Молекула стабилизирована образованием шестичленного цикла с образованием внутримолекулярной водородной связи. Озазоны плохо растворимы в холодной воде и этиловом спирте. Благодаря этим свойствам образование озазонов с последующей кристаллизацией из водного раствора и определением температуры плавления широко использовалось для идентификации углеводов.



Дегидратация альдоз

Происходит при нагревании пентоз и гексоз с кислотой. Действие кислот на пентозы и гексозы может быть использовано для их распознавания.

При нагревании пентоз с разбавленными кислотами легко отщепляется вода и образуется летучий гетероциклический альдегид – фурфурол:



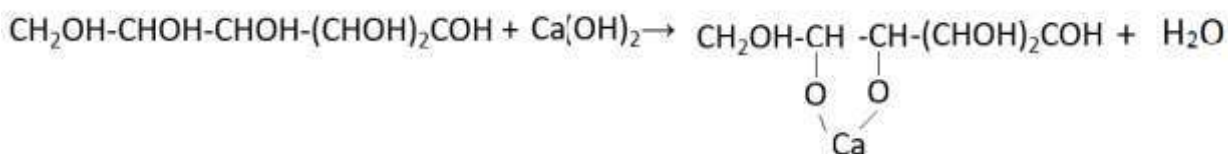
Действие кислот на гексозы ведет сначала к образованию оксиметилфурфуrolа, который при кипячении с разбавленными кислотами разлагается на левулиновую и муравьиную кислоты:



Реакции циклических форм моносахаридов

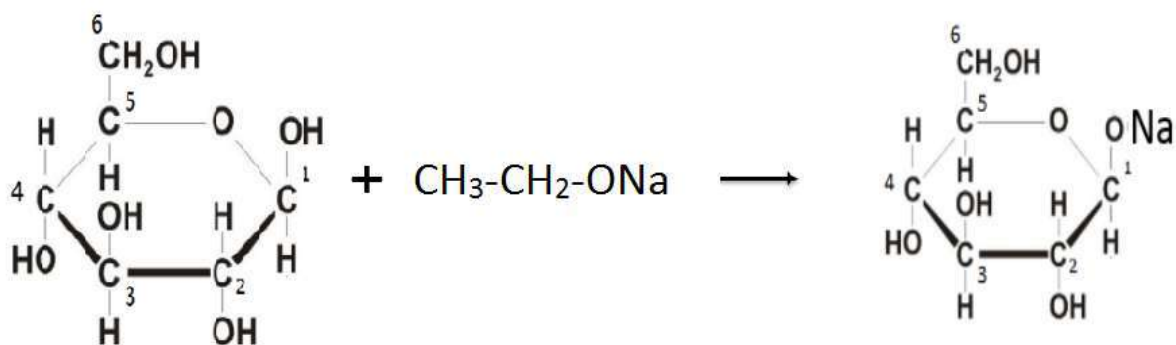
Замещение атомов водорода гидроксильных групп

При действии щелочей и даже при действии оксидов тяжелых металлов легко получают производные моносахаридов типа алкоголятов, называемые сахаратами.



Действие алкоголятов

При действии алкоголятов некоторых металлов на моносахариды атомы водорода гидроксильных групп (в первую очередь гликозидного гидроксила) замещаются на металл, образуются сахараты:



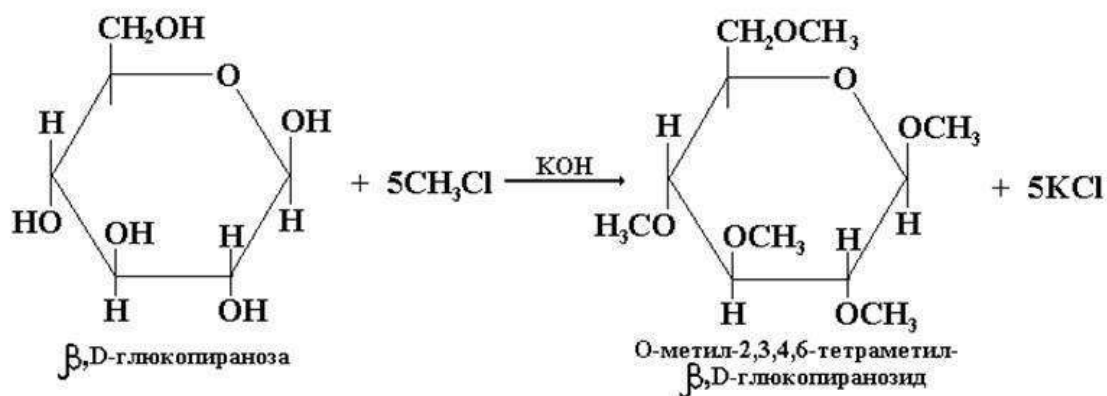
β-D- глюкопираноза

этилат натрия

глюкорат натрия

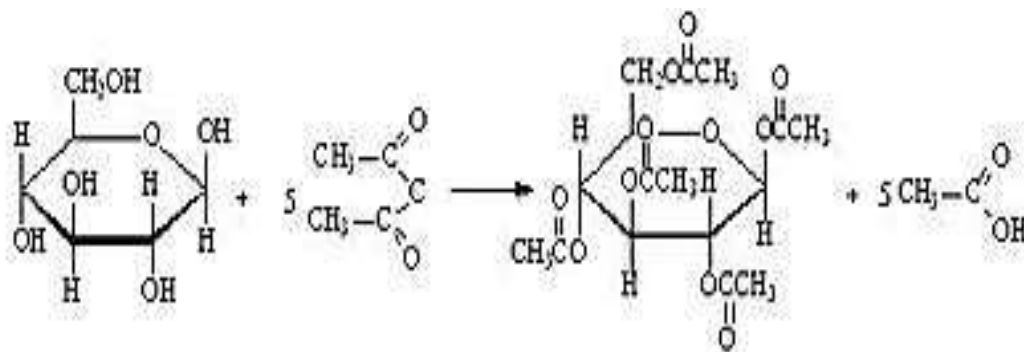
Алкилирование

Атомы водорода в гидроксильных группах моноз могут быть замещены углеводородными радикалами. Так, при действии метилирующих агентов $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4; \text{CH}_3\text{I}]$ замещение может произойти во всех пяти гидроксилах глюкозы:



Замещение в монозах атома водорода в полуацетальном гидроксиде на радикал приводит к образованию гликозидов — веществ, широко распространенных в природе²².

Ацилирование. Действием на монозы ангидридов кислот может быть получен ряд сложных эфиров моноз, вплоть до полного эфира, в котором атомы водорода во всех гидроксильных группах замещены на кислотные остатки. Например, при полном ацетилировании гексоз могут быть получены пентаацетилгексозы $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OCOCH}_3)_5$.

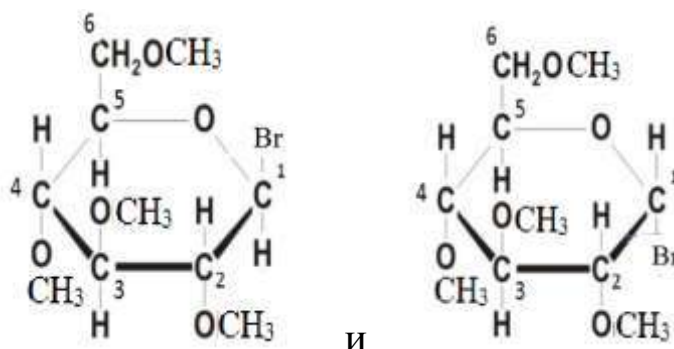


Замещение гликозидного гидроксида на галоген

При действии хлористого или бромистого водорода на пентаацетильные соединения гексоз, а также при действии хлористого ацетила на монозы полуацетальный гидроксил (ацетилованный или свободный) замещается на галоген.

²² См. стр. 129 данного пособия

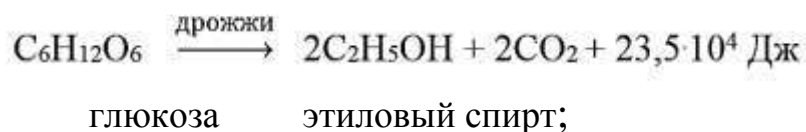
Получающиеся при этом ацетогалогенозы, например, ацетохлор-глюкоза и ацетобромглюкоза, также существуют в α - и β -формах:



Брожение гексоз

Брожением называется процесс расщепления моносахаридов под влиянием разнообразных микроорганизмов, сопровождающийся выделением газообразных продуктов (почти всегда). Различают различные виды брожения:

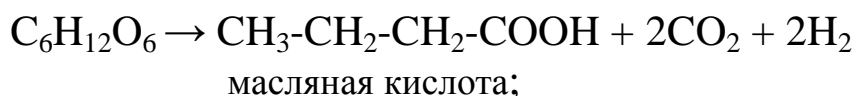
а) спиртовое:



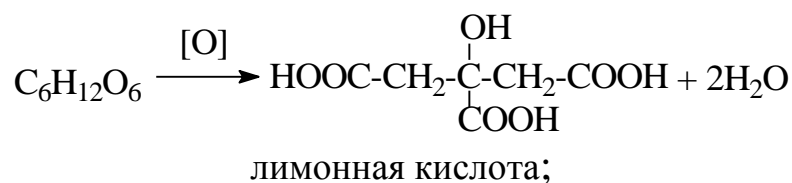
б) молочнокислое:



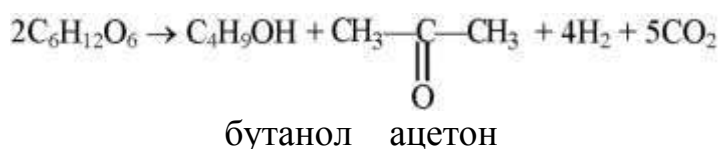
в) маслянокислое:



г) лимоннокислое:



д) ацетон-бутанольное:



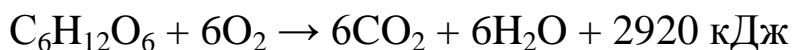
Представители моносахаридов

Глюкоза, или виноградный сахар, встречается в соке многих фруктов и ягод, в том числе и винограда, от чего и произошло название.

Бесцветное кристаллическое вещество сладкого вкуса, растворимое в воде. Глюкозное звено входит в состав полисахаридов и ряда дисахаридов.

Открыта в 1802 г. лондонским врачом Уильямом Праутом. В 1819 г. Анри Бракконо получил глюкозу из древесных опилок. В настоящее время в промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала. В природе глюкоза образуется растениями в процессе фотосинтеза.

В организме человека и животных глюкоза является основным и наиболее универсальным источником энергии:



Фруктоза, или фруктовый сахар. В свободном виде есть почти во всех сладких ягодах и плодах. В живых организмах присутствует исключительно D-изомер. В качестве моносахаридного звена входит в состав сахарозы и лактулозы. Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Температура плавления фруктозы ниже температуры плавления глюкозы. В 2 раза слаще глюкозы и в 4–5 раз слаще лактозы. В водных растворах фруктоза существует в виде смеси таутомеров, в которой преобладает β-D-фруктопираноза.

В 1861 г. Бутлеров синтезировал фруктозу конденсацией муравьиной кислоты в присутствии катализаторов Ba(OH)₂ и Ca(OH)₂.

Манноза – компонент многих полисахаридов и смешанных биополимеров растительного, животного и бактериального происхождения. Хорошо растворима в воде, имеет сладкий вкус; T_{пл} 132 °C.

Манноза была получена впервые окислением шестиатомного спирта, называемого маннитом.

В природе встречается только D-форма маннозы. В свободном виде обнаружена в плодах многих цитрусовых, в тропических растениях семейства анакардиевых и коринокарповых (манго, кешью, фисташки). Манноза имеется в некоторых грибах, например в лисичке обыкновенной и в грибах чайного дерева (золотой гриб).

D-манноза имеет сладкий вкус и способна легко сбраживаться.

Ксилоза – древесный сахар, моносахарид из группы пентоз, принадлежит к альдозам. Как и другие моносахариды, ксилоза хорошо растворима в воде, нерастворима в эфире и большинстве органических растворителей. Она дает все общие реакции на альдозы. При действии на ксилозу разбавленных кислот образуется фурфурол, что используется для количественного определения ксилозы. Ксилоза не сбраживается обычными дрожжами. При восстановлении образует многоатомный спирт ксилит. При окислении образует ксилоновую, а затем триоксиксилоглутаровую кислоту, используемую в аналитической химии и как заменитель лимонной кислоты в пищевой промышленности.

В природе преимущественно встречается D(+)-ксилоза. В организме человека и животных входит в состав гликозаминогликанов соединительной ткани. D-ксилоза обнаруживается в составе полисахаридов древесины, в различных гликозидах и олигосахаридах. Входит в состав многих растительных слизей, гумми и гемицеллюлоз. Образуется в растениях при декарбоксилировании глюкуроновой кислоты.

Для кондитерской промышленности ксилозу получают в довольно значительных количествах путем кислотного гидролиза отрубей, соломы, древесины, хлопковой шелухи, кукурузных кочерыжек.

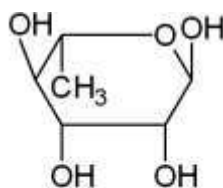
В пищевой промышленности используют ксилозу как подсластитель. Коэффициент сладости ксилозы составляет от 45 до 65 % сладости сахарозы. Ксилоза придает кондитерской продукции, напиткам пикантный вкус и золотисто-коричневый цвет.

Арабиноза – моносахарид из группы пентоз, относящийся к альдозам. Бесцветные кристаллы, сладкие на вкус, растворимые в воде. Не сбраживается дрожжами. При окислении образует арабоновую кислоту, при восстановлении – пятиатомный спирт арабит.

Арабиноза широко распространена в растениях, особенно в плодах. Она входит в состав многих сложных сахаров растительного происхождения – камедей (гуммиарабик, вишневый клей), слизей, гемицеллюлоз (арабан), пектиновых веществ, а также гликозидов (сапонинов, флавоноидов). Для некоторых бактерий арабиноза – единственный источник углерода.

Арабиноза может быть получена кислотным гидролизом вишневого клея или свекловичного жома. Является промежуточным ингредиентом для синтеза молочной, масляной, лимонной кислоты.

Рамноза – 6-дезоксиманноза:



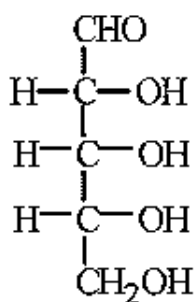
α -L-рамноза

Существует в виде оптически активных D- и L-форм и рацемата. Хорошо растворима в воде и спирте, вступает в реакции, характерные для восстанавливающих сахаров. Впервые L-рамноза была обнаружена в ягодах крушины. L-изомер найден в растениях в свободном виде, а также в составе многих растительных и бактериальных полисахаридов (например, в составе геллановой камеди, гемицеллюлозы), растительных гликозидов (гесперидин, зизифин).

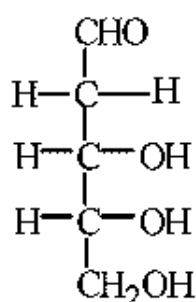
D-изомер встречается лишь в некоторых гликозидах и полисахаридах микроорганизмов.

Применяется в производстве диетических продуктов, спортивного питания, косметических кремов.

Рибоза – моносахарид из группы пентоз, бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде и имеющие сладкий вкус. Эпимер арабинозы. Открыта в 1905 г.



рибоза



дезоксирибоза

В растворах существует в виде равновесной смеси ациклической и циклических: пиранозной и фуранозной формах.

Рибоза восстанавливается до рибита и окисляется по альдегидной группе до соответствующей альдоновой (рибоновой) кислоты, способной циклизироваться в условиях синтеза в рибонолактон, с гидразинами образует озазоны.

Рибоза содержится в каждой клетке нашего организма, так как в форме β -D-рибофуранозы входит в состав рибонуклеиновой кислоты, нуклеозидов, нуклеотидов и других биологических важных веществ.

Дезоксирибоза – производное рибозы, где гидроксильная группа у второго атома углерода замещена водородом с потерей атома кислорода. Химическая формула была открыта в 1929 г. Фибусом Ливеном.

Входит в состав ДНК, вместе с азотистым основанием и остатком фосфорной кислоты образуя мономерную единицу дезоксирибонуклеиновой кислоты – нуклеотид. Дезоксирибоза в молекуле ДНК находится в фуранозной форме, ее первый углеродный атом связан с пуриновым (или пиримидиновым) основанием, а пятый и третий углеродные атомы образуют эфирную связь с остатками фосфорной кислоты, соединяющими дезоксирибонуклеотиды в цепочку полимера ДНК.

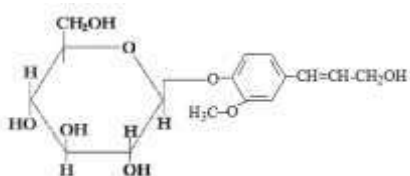
Гликозиды

Продуктами замещения атома водорода полуацетального гидроксида на различные группы являются гликозиды. При кислотном и ферментативном гидролизе они расщепляются с образованием моносахарида и неуглеводного остатка, который называют *агликон*. Агликоны часто представляют собой оксисоединения алифатического или ароматического рядов.

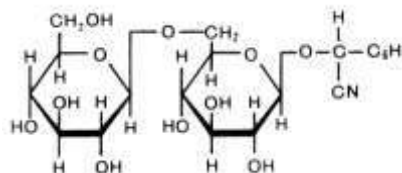
Гликозиды широко распространены в природе, особенно в растениях, многие из них являются сильными органическими ядами.

Классифицируют гликозиды по агликоновой компоненте.

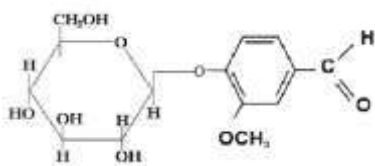
Приведем некоторые примеры:



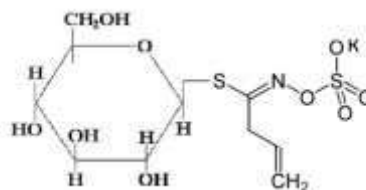
кониферин



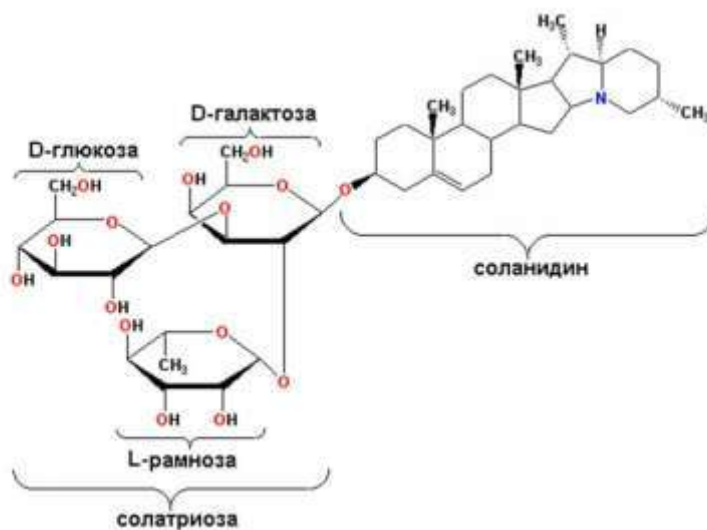
амигдалин



ванилин



синигрин



соланин

Кониферин содержится в хвойных растениях и спарже, образован D-глюкозой и конифериловым спиртом.

Амигдалин содержится в семенах горького миндаля, косточках персика, абрикосов, яблок, вишни, листьях лавра. Под действием кислот гидролизуеться на 2 молекулы глюкозы, молекулу бензойного альдегида и синильной кислоты (яд).

Ванилин составляет 2 % сухого веса обработанных семян ванили, и он является главным ароматизатором среди 200 других ароматических веществ этого растения. В малых концентрациях ванилин содержится в оливковом масле, сливочном масле, малине.

Синигрин – гликозид, который содержится в семенах горчицы и в корнях хрена, придавая им соответствующий резкий вкус. При его гидролизе образуется глюкоза, аллигорчичное масло ($S=C=N-CH_2-CH=CH_2$) и гидросульфит калия.

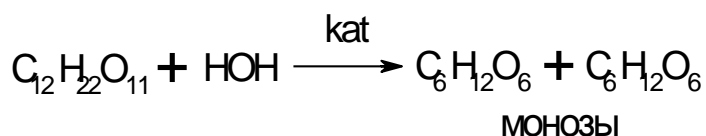
Соланин – ядовитый гликозид, который вырабатывается в растениях семейства пасленовых. Содержится в любой части растения. Наибольшее содержание соланина наблюдается в незрелых ягодах паслена черного. В клубнях картофеля содержится до 0,05 % соланина (в проросших, позеленевших клубнях уровень соланина значительно повышается), причем наибольшая концентрация соланина наблюдается непосредственно в кожуре и в ростках. Соланин также содержится в недозрелых помидорах.

Соланин обладает фунгицидными и инсектицидными свойствами, исполняя роль природной защиты растений.

Олигосахариды

В олигосахаридах соединено от 2 до 10 звеньев моносахаридов. Наиболее распространенными из олигосахаридов являются дисахариды и трисахариды.

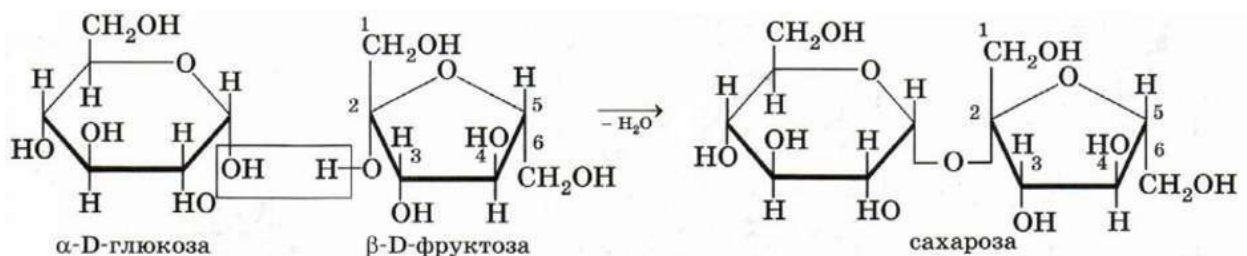
Дисахаридами называются такие углеводы, молекулы которых, присоединяя молекулу воды, расщепляются на две молекулы моносахаридов:



Строение дисахаридов

В образовании связи между двумя молекулами моноз принимает участие от одной молекулы гликозидный гидроксид, а от второй молекулы или гликозидный или спиртовой (гликозный) гидроксид.

Молекула сахарозы образована из α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, связанных по гликозидным гидроксидам (гликозид-гликозидная связь):

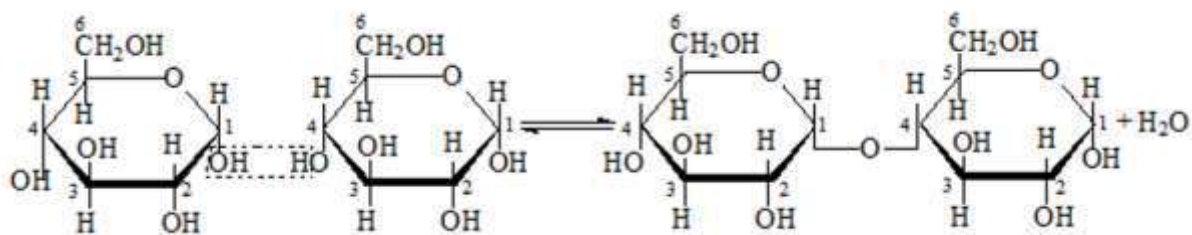


Дисахариды называют подобно гликозидам. Сахароза или 1-2-(α -D-глюкопиранозил)- β -D-фруктофуранозид.

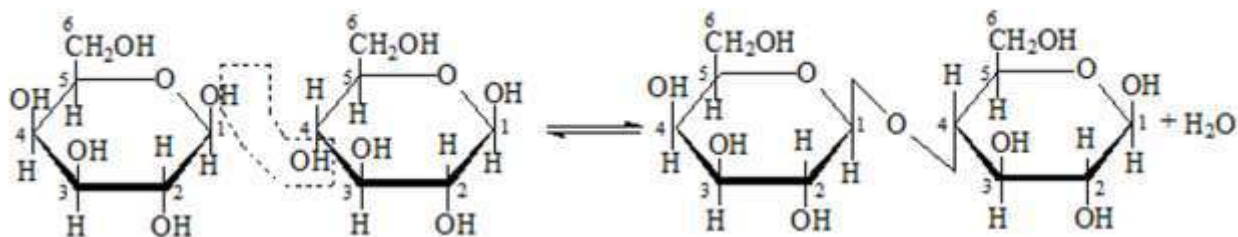
Гликозид-гликозидные дисахариды не содержат свободного гликозидного гидроксила и не могут переходить в нециклическую форму, поэтому не восстанавливают AgOH и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и не дают другие реакции на карбонильную группу. Их называют *невосстанавливающие дисахариды*.

Если в образовании дисахарида принимают участие гликозидный и гликозный гидроксилы, образуется *восстанавливающий дисахарид*.

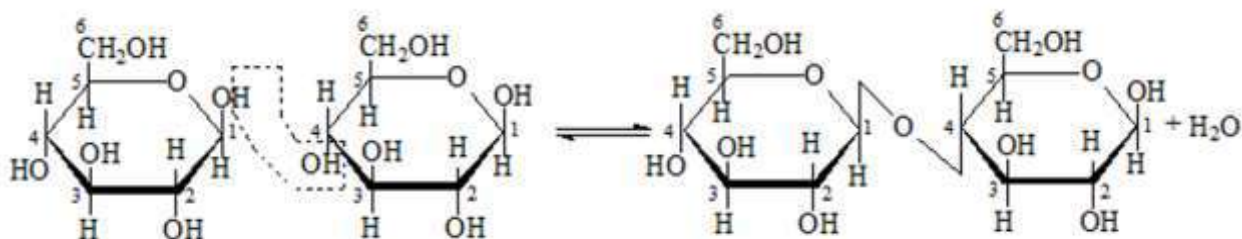
К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, лактоза, целлобиоза:



α -D-глюкопираноза + α -D-глюкопираноза = мальтоза
или 1-4-(α -D-глюкопиранозил)- α -D-глюкоза

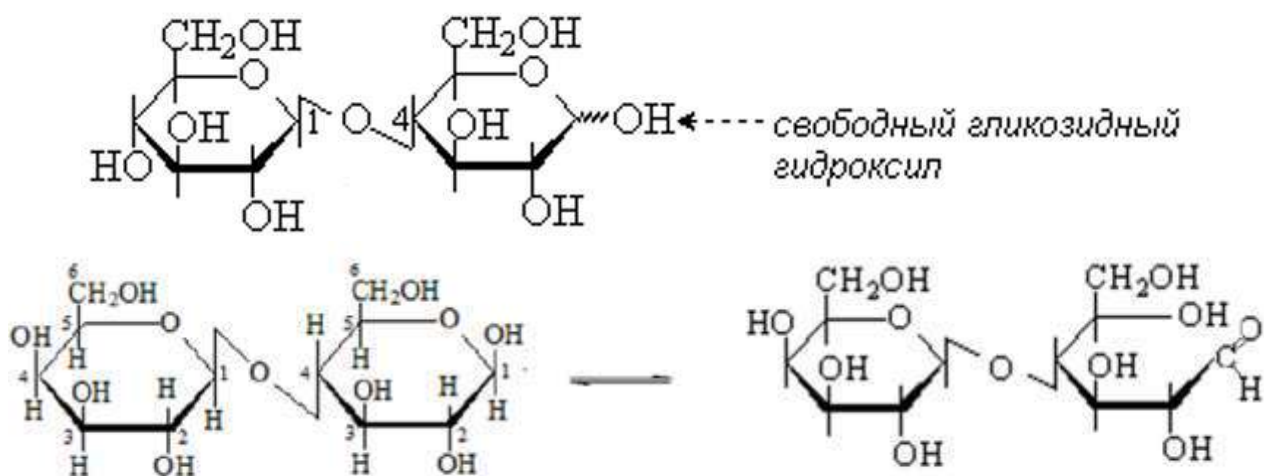


β -D-галактопираноза + β -D-глюкопираноза = лактоза
или 1-4-(β -D-галактопиранозил)- β -D-глюкоза



β -D-глюкопираноза + β -D-глюкопираноза = целлобиоза
или 1-4-(β -D-глюкопиранозил)- β -D-глюкоза

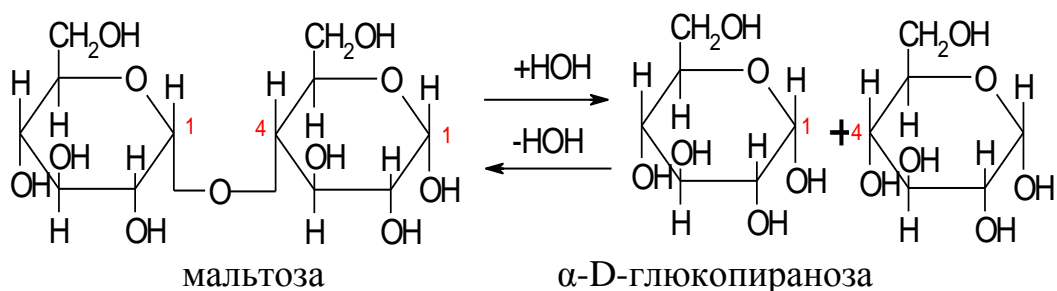
У восстанавливающих дисахаридов один гликозидный гидроксил свободен, поэтому молекула может находиться в открытой форме:



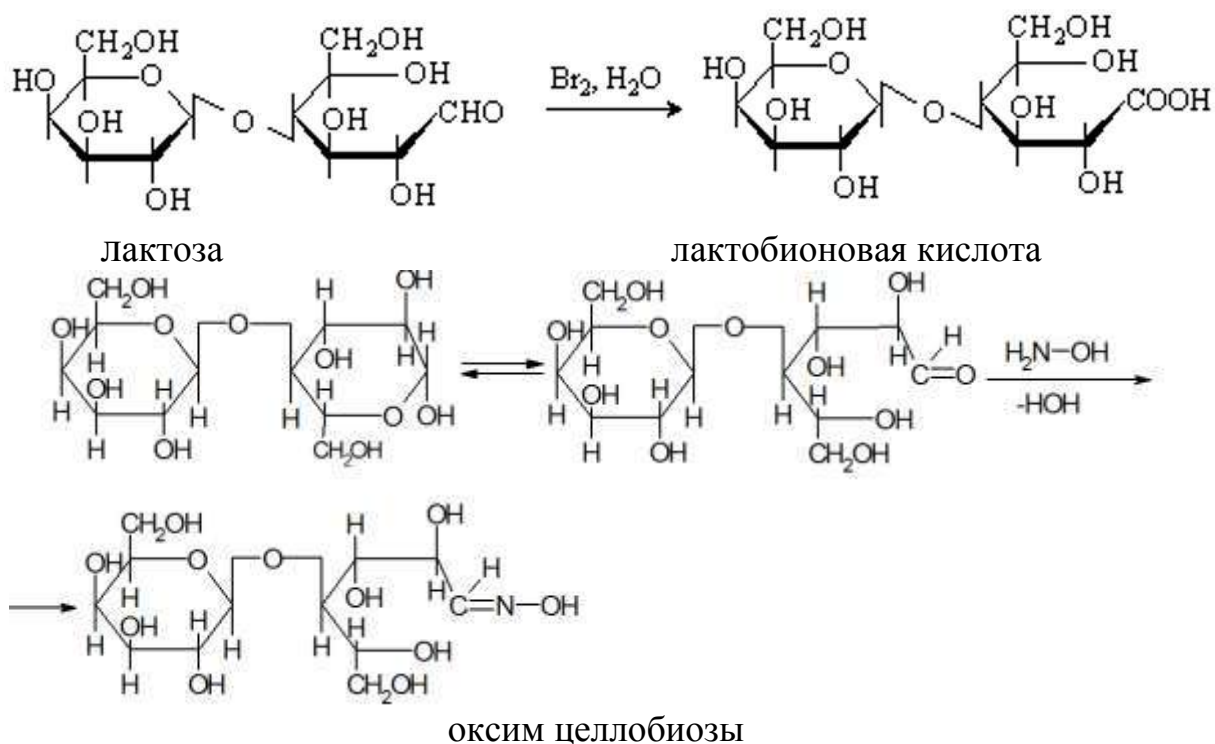
лактоза

Химические свойства дисахаридов

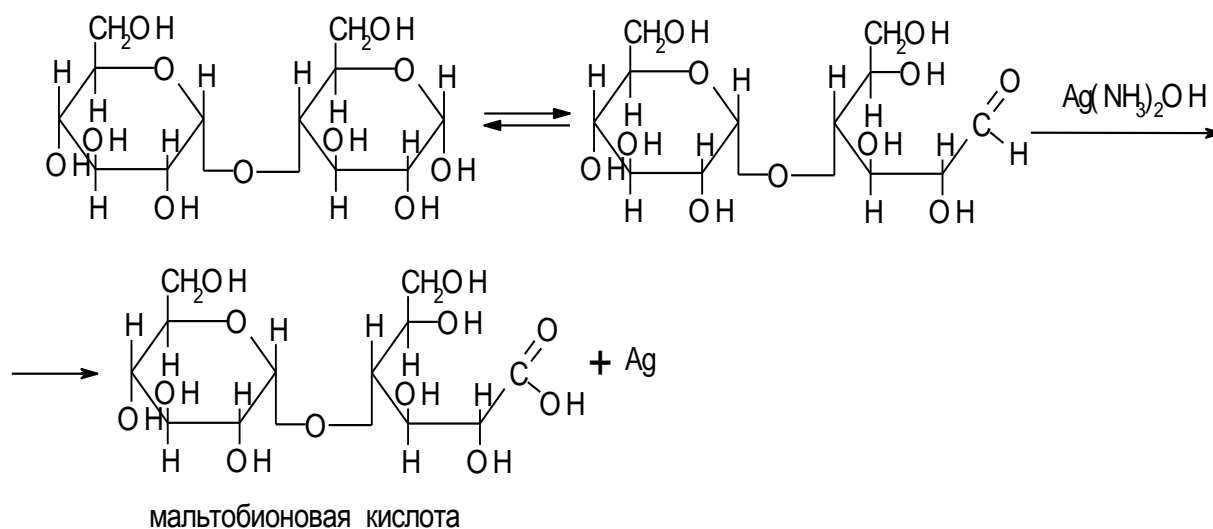
Химическое поведение дисахаридов определяется наличием в их молекулах гидроксильных групп, карбонильной группы (у восстанавливающих дисахаридов). Будучи по своему строению гликозидами, дисахариды легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот с образованием моносахаридов. Щелочной гидролиз идет значительно труднее:



Имея в своей молекуле альдегидную группу, восстанавливающие сахара проявляют реакции, характерные для альдегидов в той же степени, как это характерно для моносахаридов, т. е. они мутаратируют в растворах, восстанавливают Фелингову жидкость, реагируют с бромной водой, фенилгидразином, гидроксиламином, синильной кислотой, восстанавливаются до многоатомных спиртов:

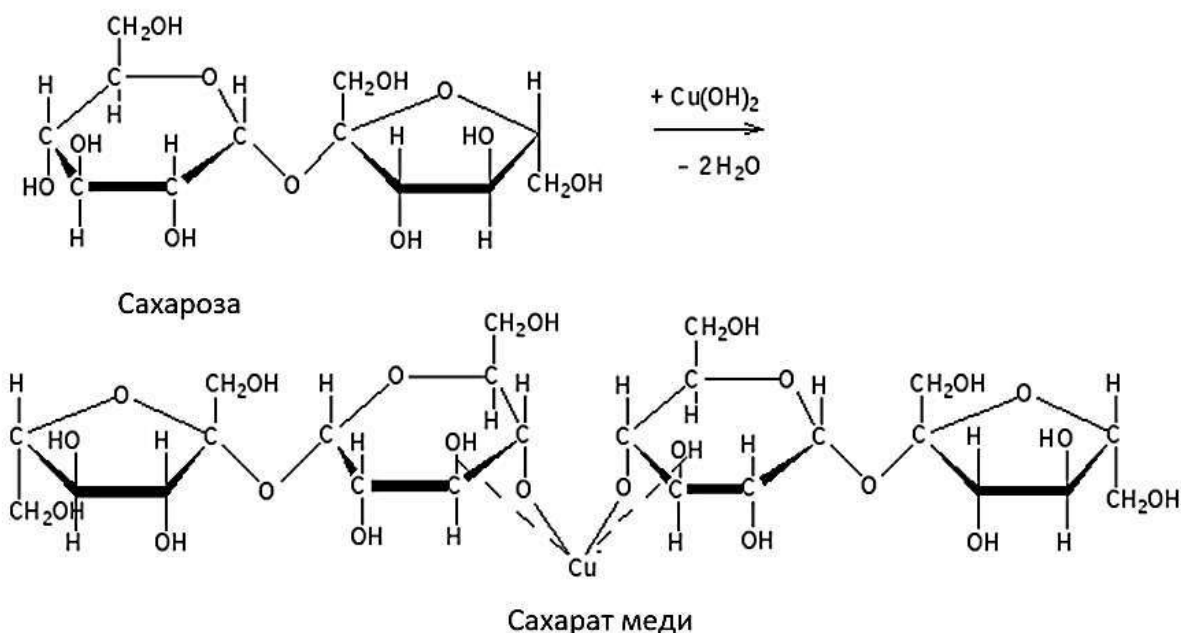


Проявляют свойства альдегидов, восстанавливающие дисахариды реагируют с гидроксидом диамминсеребра (реакция «серебряного зеркала»):

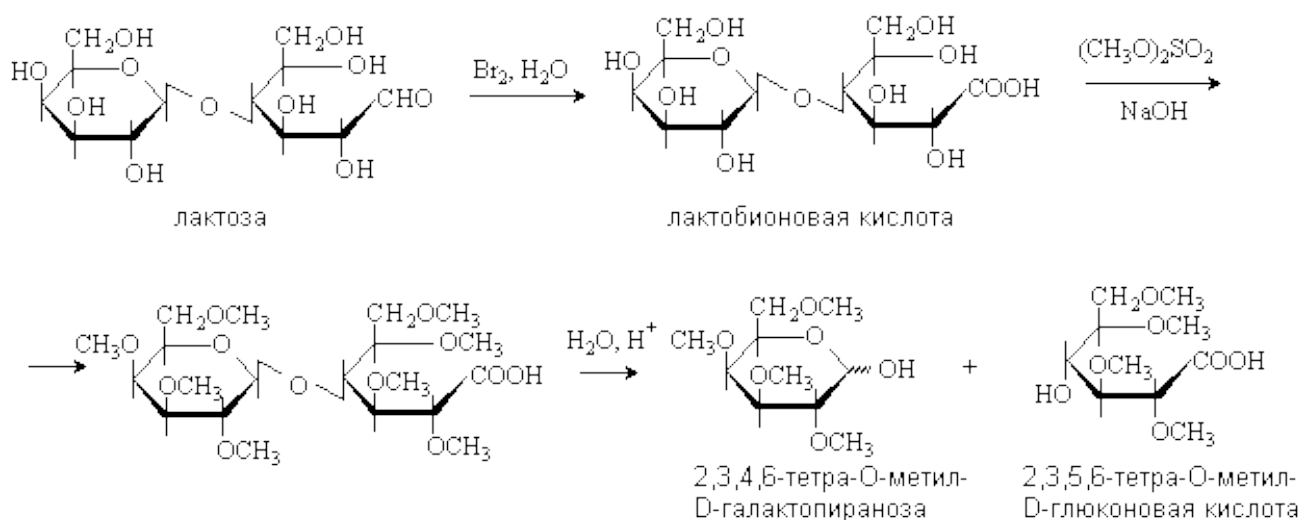


Будучи многоатомными спиртами, дисахариды, подобно моносахаридам, растворяют гидроксид меди с образованием синего окрашивания.

Одним из распространенных методов изучения состава ди- и олигосахаридов является метод метилирования.



Вначале олигосахарид (или его окисленная форма) обрабатывается метилсульфатом – получают метилпроизводные, затем проводят кислотный гидролиз, при котором разрывается гликозидная связь и образуются метилпроизводные моносахаридов:



Важнейшие представители дисахаридов

Сахароза, или свекловичный сахар, тростниковый сахар. Белое кристаллическое вещество. Очень хорошо растворима в воде (179 г сахарозы на 100 г воды при 0 °С и 487 г сахарозы на 100 г воды при 100 °С), плохо растворима в этаноле 0,9 г на 100 этанола (20 °С). Плотность – 1,5879 г/см³.

Содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле (до 28 % сухого вещества), соках растений и плодах. Откладывается растениями в качестве запасного питательного вещества.

Сахароза, попадая в кишечник человека, быстро гидролизуется альфа-глюкозидазой тонкой кишки на глюкозу и фруктозу, которые затем всасываются в кровь.

Мальтоза, или солодовый сахар, [4-(α-D-глюкопиранозидо)-D-глюкопираноза. Содержится в больших количествах в проросших зернах (солоде) ячменя, ржи и других зерновых. Обнаружена в томатах, в пыльце и нектаре ряда растений. В животном и растительном организмах мальтоза образуется при ферментативном расщеплении крахмала и гликогена.

Мальтоза легко усваивается организмом человека. Расщепление мальтозы до двух остатков глюкозы происходит в результате действия фермента α-глюкозидазы, или мальтазы, которая содержится в пищеварительных соках животных и человека, в проросшем зерне, в плесневых грибах и дрожжах.

Лактоза, или молочный сахар, [4-(β-D-галактопиранозидо)-D-глюкопираноза. Содержится в молоке. Менее сладкая, чем остальные дисахариды.

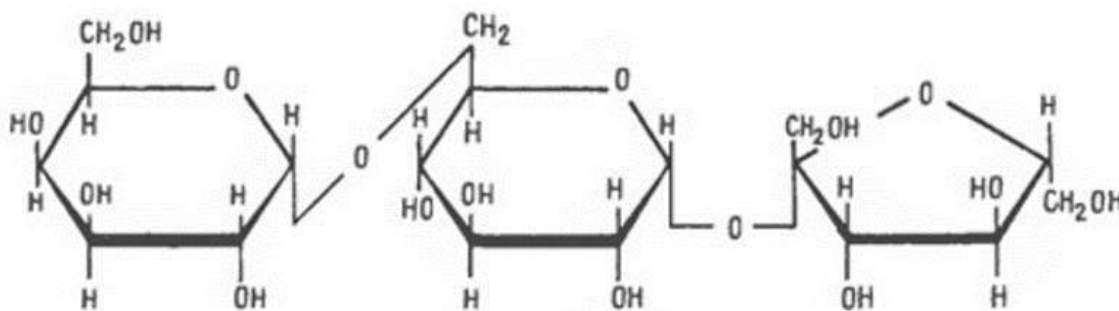
Применяют для приготовления питательных сред, например, при производстве пенициллина. Используют в качестве наполнителя в фармацевтической промышленности.

У многих людей во взрослом возрасте из-за отсутствия или недостатка фермента лактазы лактоза не усваивается и вызывает нарушения в работе пищеварительной системы.

Целлобиоза [4-(β -D-глюкопиранозидо)-D-глюкопираноза. Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

В свободном виде целлобиоза содержится в соке некоторых деревьев. Целлобиоза образуется при ферментативном гидролизе целлюлозы бактериями, обитающими в желудочно-кишечном тракте жвачных животных. Затем целлобиоза расщепляется бактериальным ферментом β -глюкозидазой (целлобиазой) до глюкозы, что обеспечивает усвоение жвачными целлюлозной части биомассы.

Раффиноза (α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-глюкопиранозил-(1-5)- β -D-фруктофуранозид) – трисахарид, состоящий из молекул α -D-галактозы, α -D-глюкозы и β -D-фруктозы.

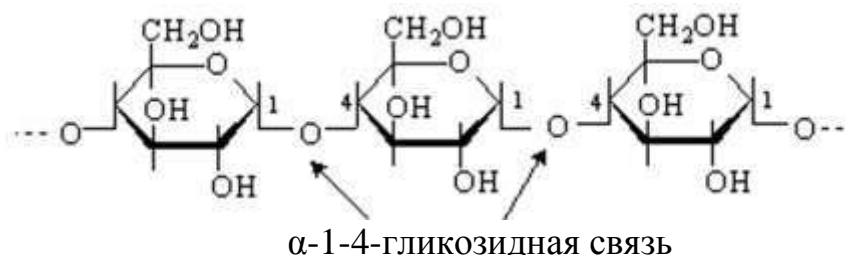


Бесцветное, растворимое в воде вещество. Один из распространенных растительных резервных углеводов. Раффинозу в значительных количествах содержат бобовые. Меньшие количества раффинозы обнаружены в тыквенных, брокколи, брюссельской капусте, спарже, артишоках, других овощах и зерновых.

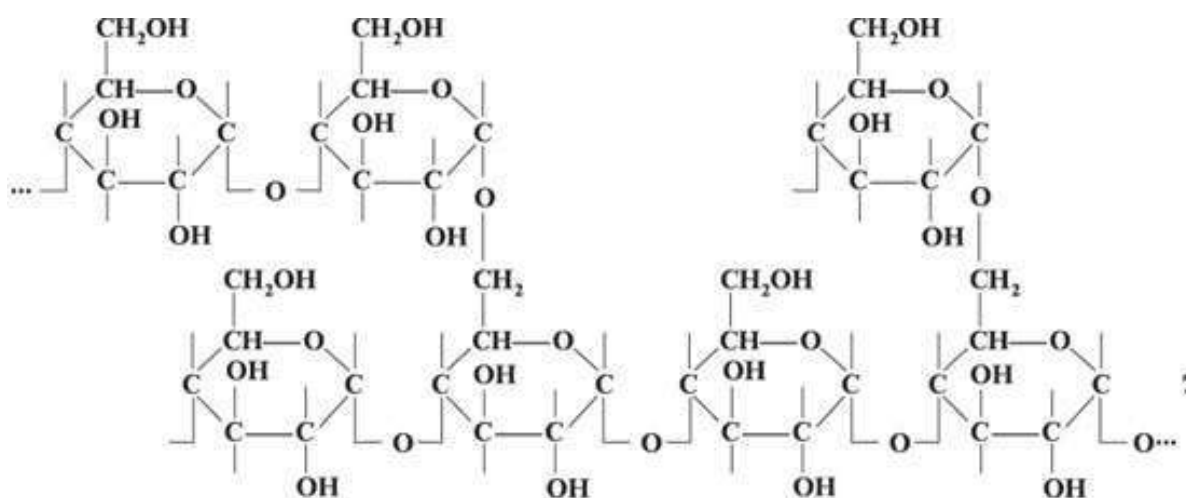
Полисахариды

Полисахариды – это продукты поликонденсации большого числа молекул моносахаридов. Все полисахариды представляют собой длинные цепи, в которых остатки моносахаридов связаны между собой кислородными мостиками. Эти кислородные мостики образованы за счет гликозидного гидроксила предыдущего остатка моносахарида

со спиртовым гидроксидом последующего, т. е. связь гликозид-гликозная:



Полигликозидные цепи могут быть неразветвленными и разветвленными:



В основе полимерной цепи полисахаридов может лежать только один моносахарид (гомополисахариды) или различные (гетерополисахариды).

Важнейшими гомополисахаридами, состоящими из остатков глюкозы, являются крахмал, клетчатка (целлюлоза) и гликоген.

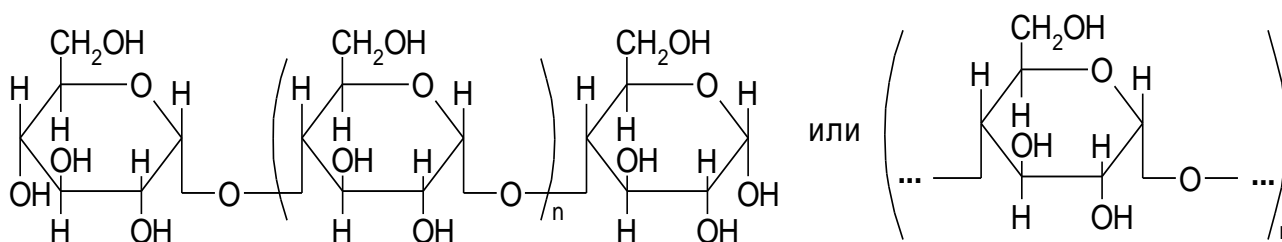
Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n

Крахмал образуется при фотосинтезе в зеленых листьях в виде зерен. В листьях же крахмал расщепляется на олиго- и моносахариды, которые растворяясь в воде, перемещаются в клубни или зерна и снова превращаются в крахмальные зерна. Наибольшее содержание крахмала в рисе (62–82 %), кукурузе (65–75 %), пшенице (57–75 %), картофеле (12–24 %).

Крахмал, синтезируемый разными растениями несколько различается по структуре зерен, степени полимеризации молекул, строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам.

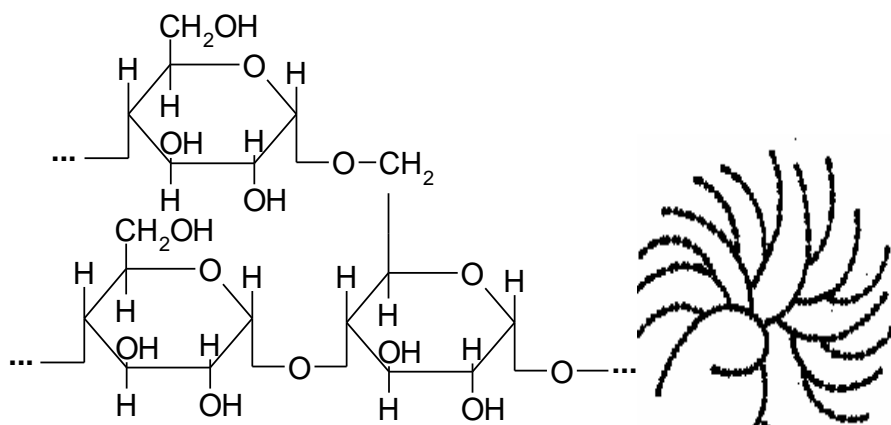
По внешнему виду крахмал это аморфный порошок белого цвета, без вкуса и запаха, плохо растворим в воде, в горячей воде образует коллоидный раствор (клейстер). Крахмал, не содержащий воды, очень гигроскопичен. Макромолекулы крахмала построены из большого числа остатков α -глюкозы. Крахмал состоит из двух фракций: молекул амилозы (15–25 %) и амилопектина (75–85 %), которые имеют одинаковый качественный состав, но разное строение. Амилоза имеет линейные молекулы, амилопектин – разветвленные.

Всего в молекуле амилозы содержится около 200 звеньев, т. е. молекулярная масса составляет около 40000.



макромолекула амилозы

В амилопектине кроме связей 1,4 между звеньями, имеются 1,6-гликозидные связи. Всего в молекуле амилопектина имеется около 1000 субъединиц, т. е. молекулярная масса амилопектина составляет 200000.



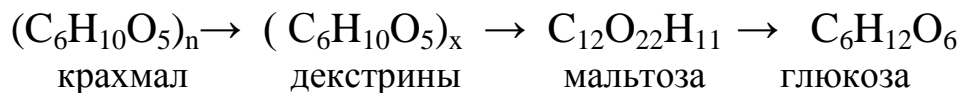
макромолекула амилопектина

Химические свойства крахмала

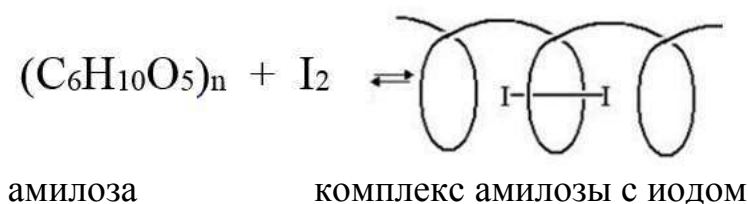
При обычных условиях и при действии обычных реагентов крахмал не обнаруживает восстановительной активности: он не реагирует с Фелинговой жидкостью, гидроксидом меди, аммиачным рас-

твором оксида серебра. Однако его можно окислить более сильными окислителями.

Быстрое нагревание крахмала приводит к расщеплению полисахаридной цепи на более короткие фрагменты, их называют *декстрины*. Гидролиз может быть кислотным или ферментативным:



Качественной реакцией на крахмал является его взаимодействие с иодом (I_2). Образующееся синее окрашивание при нагревании исчезает и вновь появляется при охлаждении. Объясняется это тем, что образующееся при взаимодействии соединение, является соединением внедрения. Иод в виде двухатомной молекулы проникает внутрь спиралеобразно свернутой цепи амилозы, образуется комплекс, окрашенный в синий цвет. При нагревании иод своего «хозяина» покидает, окраска исчезает.

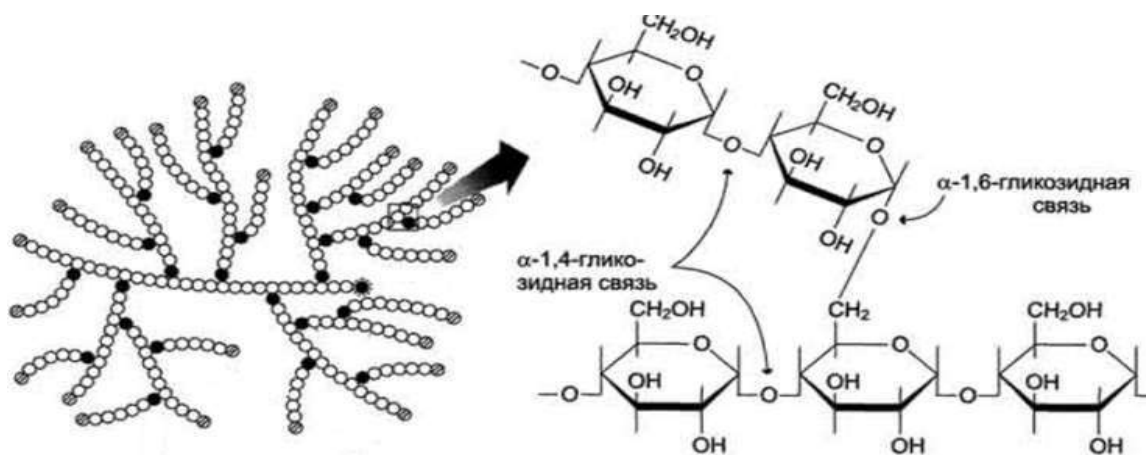


С амилопектином иод тоже дает окрашенные комплексы, но окраска не чисто синяя.

Гликоген называют еще животным крахмалом, так как он является запасным полисахаридом животных. Гликоген содержится во всех клетках животного организма, особенно в клетках печени и мышечной ткани. Есть он и в низших растениях (дрожжах).

Гликоген представляет собой белый аморфный порошок, хорошо растворимый даже в холодной воде и образующий в ней коллоидные растворы.

Молекулы гликогена построены так же, как и молекула амилопектина (α -1-4 и 1-6-гликозидные связи), но количество разветвлений больше (через каждые 8–16 участков α -глюкозы):

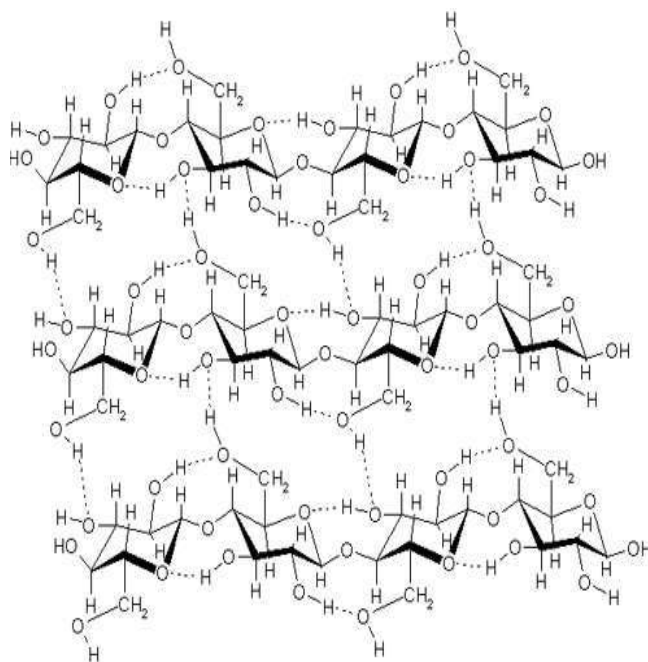


Молекула гликогена больше, чем молекула амилопектина, состоит из 2500–25000 остатков α -глюкозы. Из-за большего количества разветвлений, молекула гликогена более плотная, чем молекула амилопектина.

С иодом растворы гликогена дают окрашивание от винно-красного до красно-бурого (но не синее!).

Гликоген легко гидролизуется кислотами и ферментами, образуя в качестве промежуточных веществ декстрины и мальтозу, а при полном гидролизе – глюкозу. В организме животных (и человека) он образует энергетический резерв, который может быть быстро мобилизован при необходимости восполнить внезапный недостаток глюкозы.

Клетчатка (целлюлоза.) Название этот полисахарид получил от слова «клетка» (или *cellula* – клетка), так как является основным веществом оболочек растительных клеток. В различных видах древесных растений клетчатки содержится от 50 до 70 %.



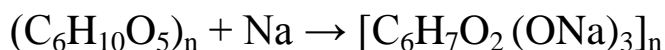
Целлюлоза – гомополисахарид, построенный из остатков β-глюкопиранозы, соединенных 1–4 гликозидными связями. Степень полимеризации равна 6000–12000, молекулярная масса 100000–2000000. Целлюлоза представляет собой длинные нити без боковых ответвлений. Эти нити соединены между собой множеством водородных связей.

Целлюлоза – белое твердое, механически прочное вещество, не разрушается при нагревании (до 200 °С). Является горючим, температура воспламенения – 275 °С. Не растворима в воде и слабых кислотах. Растворяется только в ограниченном числе растворителей: концентрированные HCl (41–42 %), концентрированные H₂SO₄ и H₃PO₄, солянокислый раствор хлорида меди, раствор гидроксида меди в концентрированном аммиаке.

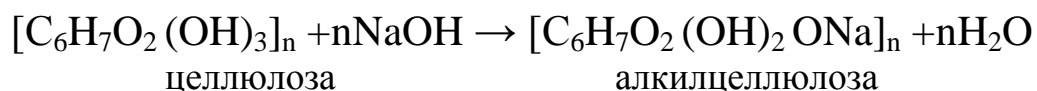
Гидролиз целлюлозы происходит при действии кислот, промежуточным продуктом гидролиза является целлобиоза, конечным продуктом – глюкоза.

Как и другие полисахариды, клетчатка не проявляет восстановительной способности. Однако ее можно окислить сильными окислителями, при этом получается смесь продуктов окисления, называемая *оксицеллюлоза*.

Являясь многоатомным спиртом, целлюлоза образует алкоголяты и эфиры целлюлозы. Так при действии металлического натрия можно получить тринатрийалкоголят целлюлозы:



При обработке концентрированными растворами щелочей образуются алкоголяты, которые называются алкилцеллюлоза:

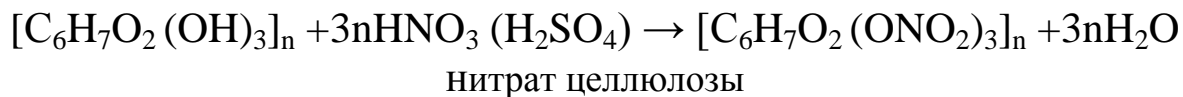


Этот процесс в промышленности получил название мерсеризация. При мерсеризации происходит набухание волокон клетчатки и повышается восприимчивость к действию красителей.

Целлюлоза способна образовывать простые и сложные эфиры. Среди простых эфиров наибольшее применение имеют метилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(ONH_3)]_n$, этилцеллюлоза и бензилцеллюлоза. Метилцеллюлозу используют как загуститель в пищевой, косметической,

текстильной промышленности. Этилцеллюлоза идет на производство пластмасс, лаков, пленок.

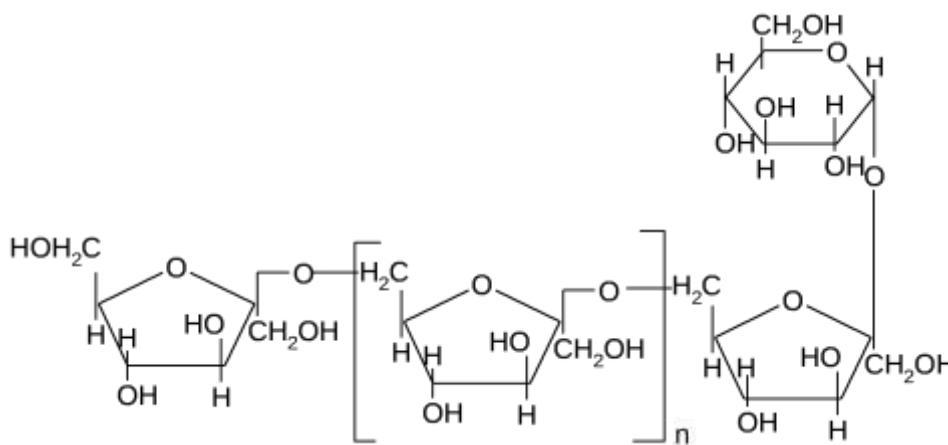
Из сложных эфиров наибольший практический интерес представляют нитрат, ацетат и ксантогенат целлюлозы.



Нитраты целлюлозы содержат различное количество нитро-групп. Продукты с большим содержанием азота (например пироксилин) являются взрывчатыми веществами. Продукт, содержащий около 10 % азота (коллоксилин), используется в производстве пленок целлулоида.

При действии на целлюлозу смеси уксусного ангидрида, уксусной кислоты и хлорида цинка (катализатор) получают ацетилцеллюлозу, которую используют на изготовление ацетатного волокна.

Инулин. Полисахарид, образованный остатками D-фруктозы и небольшого количества D-глюкозы:

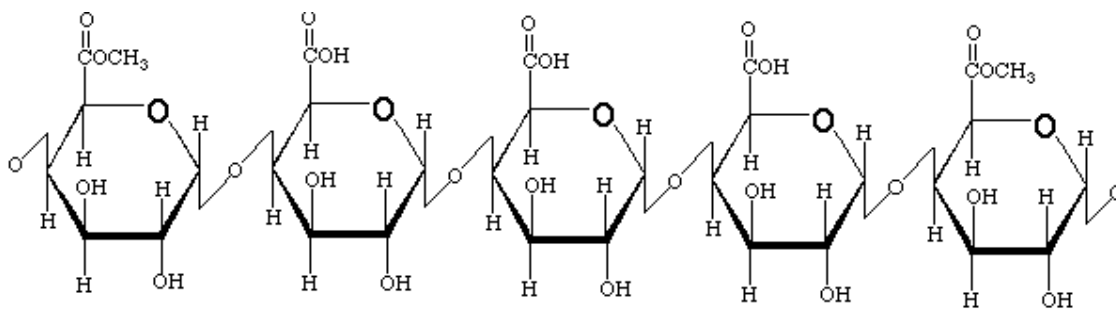


Степень полимеризации 30–35, молекулярная масса инулина 5000–6000. Представляет собой белый аморфный порошок или кристаллы. Легко растворим в горячей воде и трудно в холодной. Имеет сладкий вкус.

Подобно крахмалу, инулин служит запасным углеводом, встречается во многих растениях. Инулин не переваривается пищеварительными ферментами организма человека и относится к группе пищевых волокон.

Служит исходным материалом для промышленного получения фруктозы.

Пектиновые вещества. Полисахариды, построенные из остатков D-галактуроновой кислоты, соединенных α -1-4-гликозидными связями:



В растениях эта кислота содержится не в свободном виде, часть ее этерифицирована метиловым спиртом, а часть находится в виде солей.

Кроме D-галактуроновой кислоты, в состав макромолекул пектиновых веществ входят L-арабиноза, D-галактоза и L-рамноза.

Пектиновые вещества широко распространены в природе, содержатся в водорослях, растительных соках, плодах, ягодах, корнеплодах. Они образуют студни с сахарами и кислотами и используются для приготовления желе и мармеладов.

В стенках растительных клеток содержится протопектин — сложный комплекс, образованный пектиновыми веществами, целлюлозой, фосфорной кислотой, ионами кальция и магния. Протопектин в воде не растворим.

Камеди и слизи. Камеди представляют собой гетерополисахариды, в состав которых входят глюкоза, галактоза, арабиноза, рамноза, уроновые кислоты. Они выделяются растениями в виде прозрачных густеющих масс на месте повреждений. В воде они образуют клейкие коллоидные растворы.

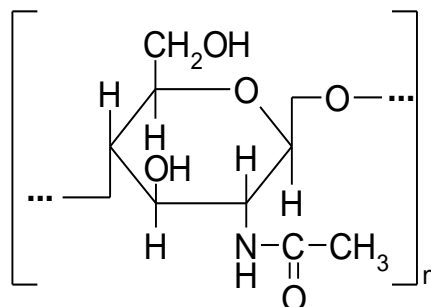
Наиболее известные разновидности: гуммиарабик, гуаран, ксантан, камедь рожкового дерева.

Слизи являются продуктами нормального метаболизма растения и служат либо пищевым резервом, либо веществами, удерживающими воду, особенно в тканях суккулентов.

Слизи отличаются значительным преобладанием пентоз. В отличие от камедей они могут быть нейтральными, т. е. не содержать уроновых кислот.

Хитин является основным компонентом наружного скелета (кутикулы) членистоногих и других беспозвоночных. По строению и

физико-химическим свойствам хитин близок к целлюлозе. Его молекула – это однородный линейный полимер N-ацетилглюкламина:



Как и целлюлоза, хитин и его производные обладают волокно- и пленкообразующими свойствами.

Лигнин. Сложные по составу гетерополисахариды с молекулярной массой около 10000. В состав его входит гликозид кониферин.

В древесине содержится около 25 % лигнина. Лигнин очень устойчив, медленно разлагается почвенными микроорганизмами и является одним из важнейших компонентов почвы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называются углеводами?
2. Как классифицируют углеводы? Чем отличаются гексозы от пентоз и триоз?
3. Чем отличаются альдозы от кетоз? Приведите примеры.
4. Какой вид изомерии называется стереоизомерией и какой углеродный атом является ассиметричным?
5. По какому признаку углеводы разделены на D- и L-ряды?
6. Объясните, какой процесс называется мутаротацией. Напишите уравнения реакций перехода α -D-глюкозы и α -D-рибозы в соответствующие β -формы.
7. Какие соединения получаются при окислении и восстановлении альдегидной группы D-глюкозы? Напишите уравнения реакций окисления D-глюкозы в глюконовую кислоту.
8. Объясните, как происходит синтез гликозидов и какой гидроксил в молекуле глюкозы называется «гликозидным гидроксидом».
9. Покажите, как осуществляются реакции перехода карбонильных форм сахаров в соответствующие циклические формы. Напишите уравнения реакций перехода карбонильных форм

D-галактозы и D-фруктозы в циклические формы α -галактозы и β -фруктозы.

10. Какие химические свойства глюкозы подтверждают ее: а) альдегидную; б) спиртовую природу? Дать ответ, сопровождая его уравнениями соответствующих реакций.

11. Даны растворы D-глюкозы и сахарозы. Какой реакцией можно доказать наличие глюкозы?

12. Чем отличаются восстанавливающие дисахариды от невосстанавливающих? Приведите примеры.

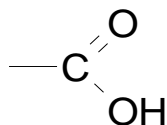
13. Напишите циклические формулы дисахаридов: а) мальтозы; б) целлобиозы; в) лактозы. К какому типу дисахаридов эти вещества относятся?

14. Какие продукты образуются при гидролизе крахмала? Чем отличается по строению амилоза от амилопектина?

15. Какие продукты образуются при гидролизе клетчатки?

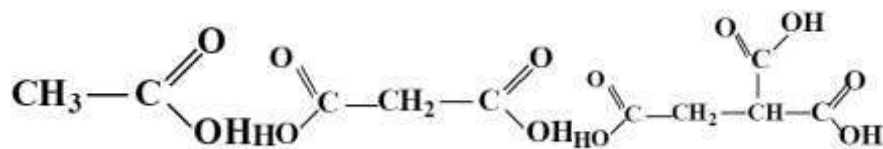
3.4. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу:



Классификация карбоновых кислот

По количеству карбоксильных групп карбоновые кислоты бывают одноосновные, двухосновные и многоосновные.



По строению углеводородного радикала карбоновые кислоты подразделяют на алифатические и ароматические, предельные и непредельные.

Общая формула предельных одноосновных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Номенклатура карбоновых кислот

Названия кислот производят от названия углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в молекуле кислоты, с добавлением суффикса -ов и окончания -ая и слова *кислота*. Номенклатура ИЮПАК разрешает сохранять для многих кислот их тривиальные названия (табл. 7, 8). Иногда при составлении названий используют рациональные названия кислот. Их рассматривают как производные уксусной кислоты CH_3COOH , в молекуле которой атомы водорода замещены радикалами, например, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-\text{COOH}$ диметилэтилуксусная кислота.

Таблица 7 – Одноосновные предельные карбоновые кислоты (жирные кислоты)

Формула	Систематическая номенклатура	Тривиальное название
$\text{H}-\text{COOH}$	метановая	муравьиная
CH_3-COOH	этановая	уксусная
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	пропановая	пропионовая
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	бутановая	масляная
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	пентановая	валериановая
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	гексановая	капроновая
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	гептановая	энантовая
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	октановая	каприловая
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	нонановая	пеларгоновая
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	декановая	каприновая
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	додекановая	лауриновая
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	гексадекановая	пальмитиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	октадекановая	стеариновая

Таблица 8 – Одноосновные ненасыщенные карбоновые кислоты

Формула	Систематическая номенклатура	Тривиальное название
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	пропеновая	акриловая
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	2-бутеновая	кротоновая
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	3-бутеновая	винил-уксусная
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	цис-9-октадеценовая	олеиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	9,12-уноктадиеновая	линолевая
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	9-12-15-октадекатриеновая	линоленовая
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	β -фенилакриловая	коричная

Нахождение в природе

Карбоновые кислоты распространены в природе в свободном состоянии, а также в виде производных – жиров, эфиров, солей.

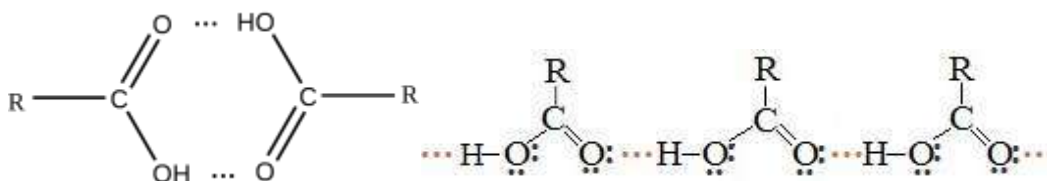
Физические свойства карбоновых кислот

Первые четыре предельные одноосновные кислоты – подвижные жидкости, хорошо растворимые в воде. Кислоты с C₅ по C₉ – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде. Обладают уксусным запахом или неприятным запахом испорченного масла (4–6).

Кислоты с C₁₀ – твердые (предельные кислоты) или жидкие (непредельные кислоты) вещества, плохо растворимы в воде, без запаха.

Ароматические карбоновые кислоты – твердые высокоплавкие вещества, плохо растворимы в воде и не имеют запаха

На физические свойства карбоновых кислот большое влияние оказывает их способность образовывать линейные или циклические ассоциаты за счет водородной связи:



Этим объясняется более высокая температура кипения кислот по сравнению не только с углеводородами, имеющими такое же количество атомов водорода, но и со спиртами.

Способы получения карбоновых кислот

1. Окисление углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов.

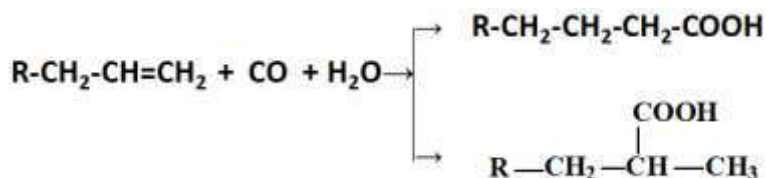
Уксусную кислоту в промышленности получают окислением н-бутана в присутствии катализатора. Этот метод наиболее экономичен, так как бутан является компонентом природного газа и попутных нефтяных газов, а уксусная кислота получается в одну стадию.

Окисление н-бутана проводилось в жидкой фазе природного газа или легкой нефтяной фракции, содержащей 95 % н-бутана. Процесс идет при температуре 150–225 °С и высоком давлении в присутствии ацетатов переходных металлов, обычно кобальта:



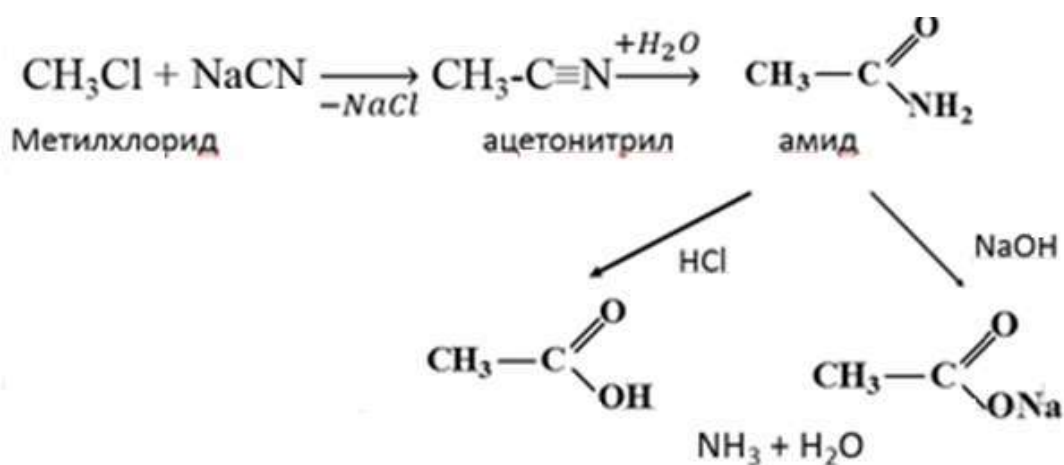
2. *Оксосинтез*. Взаимодействие алкенов с оксидом углерода и водой.

Условия: 50–100 °С, высокое давление, катализатор – сильные минеральные кислоты:

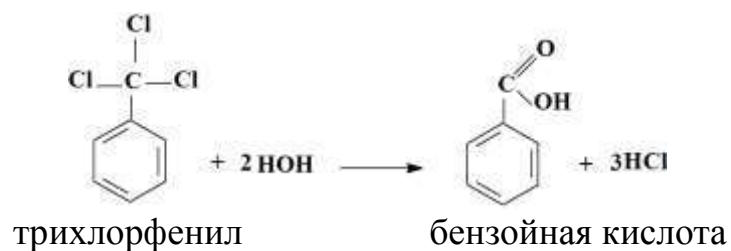


3. *Гидролиз нитрилов*.

Условия: при нагревании нитрилов ($\text{R-C}\equiv\text{N}$) с водными растворами кислот и щелочей:



4. *Щелочной гидролиз тригалогенуглеводородов*.



5. *Гидролиз сложных эфиров*.

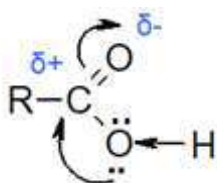
Условия: при нагревании в присутствии минеральных кислот:



Электронное строение карбоновых кислот

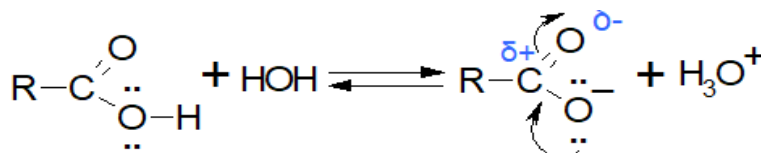
Химическое поведение кислот связано с наличием в молекуле карбоксильной группы и со строением углеводородного радикала.

Электронная плотность π -связи в карбоксильной группе смещена в сторону атома кислорода. У атома углерода создается недостаток электронной плотности, и он притягивает к себе неподеленные электронные пары атома кислорода гидроксильной группы. В результате электронная плотность O-H связи смещается в сторону атома кислорода, водород становится подвижным и приобретает возможность отщепляться в виде протона.

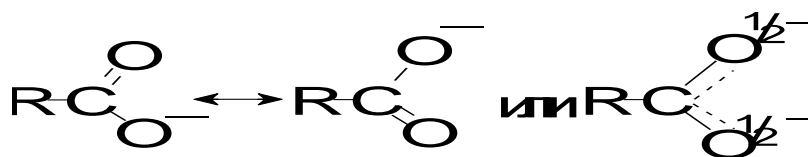


Химические свойства карбоновых кислот

Кислотность карбоновых кислот. Кислоты в водном растворе диссоциируют на ион водорода и кислотный остаток:



Атомы кислорода в анионе карбоновой кислоты эквивалентны



Количественной характеристикой силы кислот является константа кислотности K_a :

$$K_a = \frac{[R-COO^-][H_3O^+]}{[R-COOH]}$$

Одноосновные карбоновые кислоты, за исключением муравьиной – слабые кислоты (табл. 9).

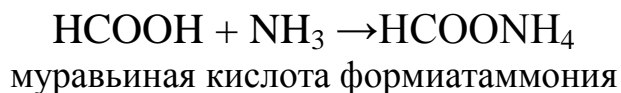
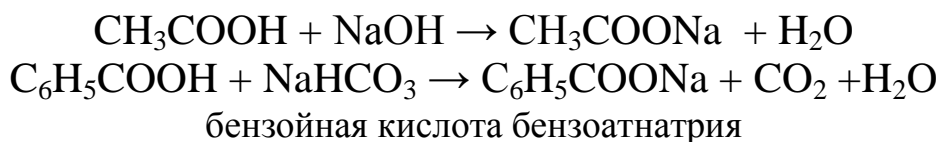
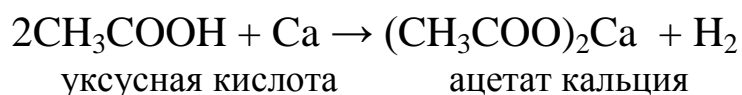
Константа диссоциации одноосновных карбоновых кислот близка к значению 10^{-5} и зависит от характера радикала, связанного с карбоксильной группой. Увеличение числа атомов углерода в радикале **уменьшает** силу кислот. Алкильные радикалы (+I эффект) понижают кислотность. Введение электроноакцепторных атомов или групп (–I эффект), особенно в соседнее положение к карбоксильной группе, увеличивает силу кислот (Сравните значение констант кислотности уксусной и хлоруксусной кислот).

Таблица 9 – Значение pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) некоторых органических и минеральных кислот

Кислота	pK_a	K_a
Муравьиная кислота	3,7	$1,99 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	4,7	$1,99 \cdot 10^{-5}$
Триметилауксусная кислота	5,0	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Монохлоруксусная кислота	2,8	$1,58 \cdot 10^{-3}$
Молочная кислота	3,9	$1,26 \cdot 10^{-4}$
Ацетоуксусная кислота	3,6	$2,51 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая кислота	1,2	$6,3 \cdot 10^{-2}$
Бензойная кислота	4,2	$6,31 \cdot 10^{-5}$
Вода	15,7	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Сероводородная кислота	7,0	$1 \cdot 10^{-7}$
Азотная кислота	-1,64	43,6

Образование солей карбоновых кислот

Карбоновые кислоты при взаимодействии с щелочными металлами, оксидами, гидроксидами, карбонатами (если угольная кислота слабее карбоновой), аммиаком образуют соли:



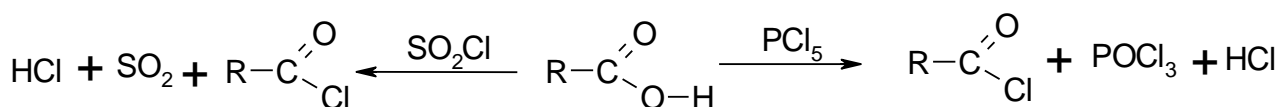
Реакции по карбонильному углероду

Образование сложных эфиров. Реакция этерификации. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии минеральных кислот образуются сложные эфиры.



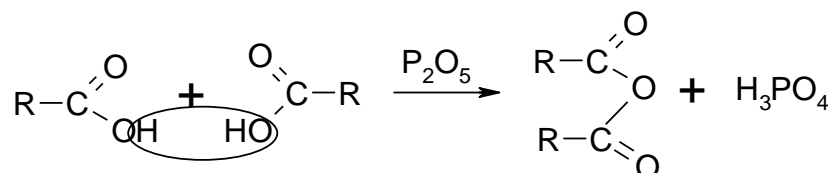
Получение хлорангидридов карбоновых кислот

При действии на кислоты галогенидов фосфора или хлористого тионила образуются хлорангидриды кислот:



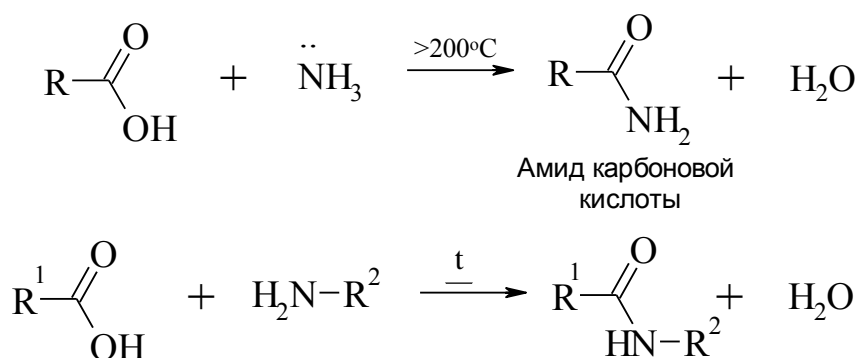
Получение ангидридов кислот

При нагревании карбоновых кислот с водоотнимающим веществом образуются ангидриды кислот:



Получение амидов

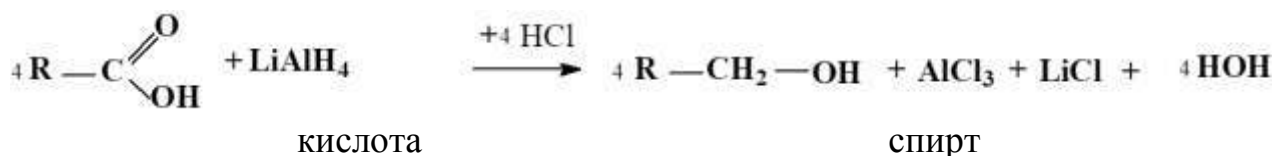
Реакции карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами:



Нагревание аммониевых солей карбоновых кислот приводит к выделению воды и образованию амидов.

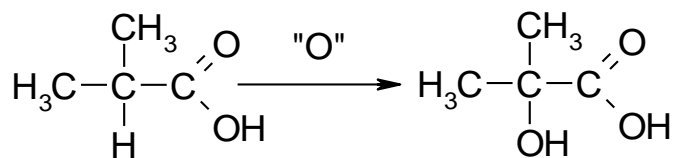
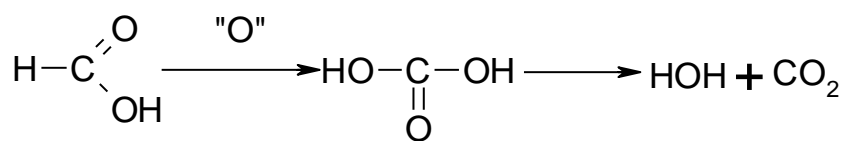
Восстановление карбоновых кислот

В лабораторных условиях карбоновые кислоты восстанавливаются в спирты под действием тетрагидроалюмината лития. В качестве восстановителя может использоваться натрий в спирте:



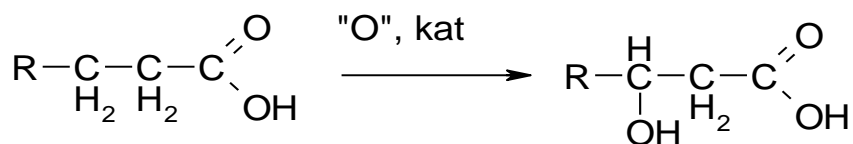
Окисление

Одноосновные карбоновые кислоты устойчивы к действию окислителей. Легко окисляется лишь муравьиная кислота и кислоты, в молекуле которых есть третичный атом углерода в α-положении к карбоксильной группе:



α-оксиизомасляная кислота

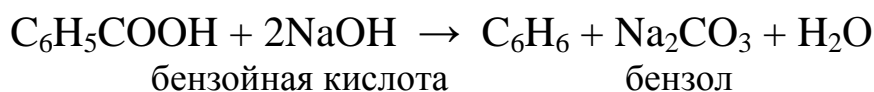
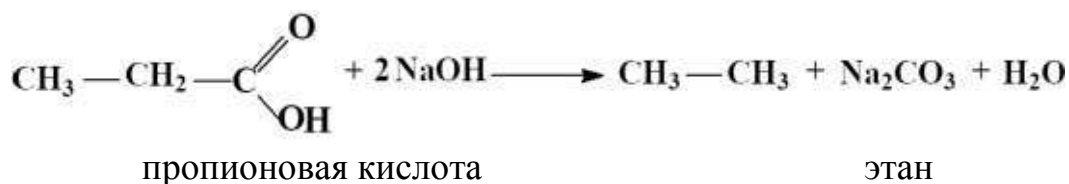
Окисление по β-углеродному атому протекает в животных организмах под действием ферментов – оксидаз:



β-оксикарбоновая кислота

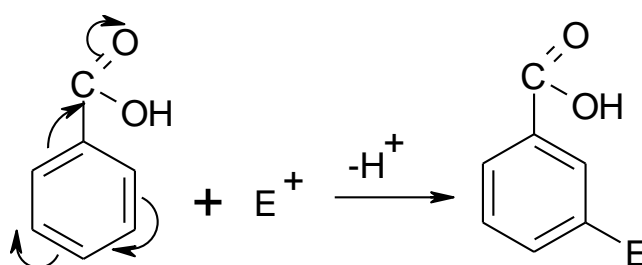
Декарбоксилирование

При сплавлении солей карбоновых кислот со щелочами приводит к образованию алканов:

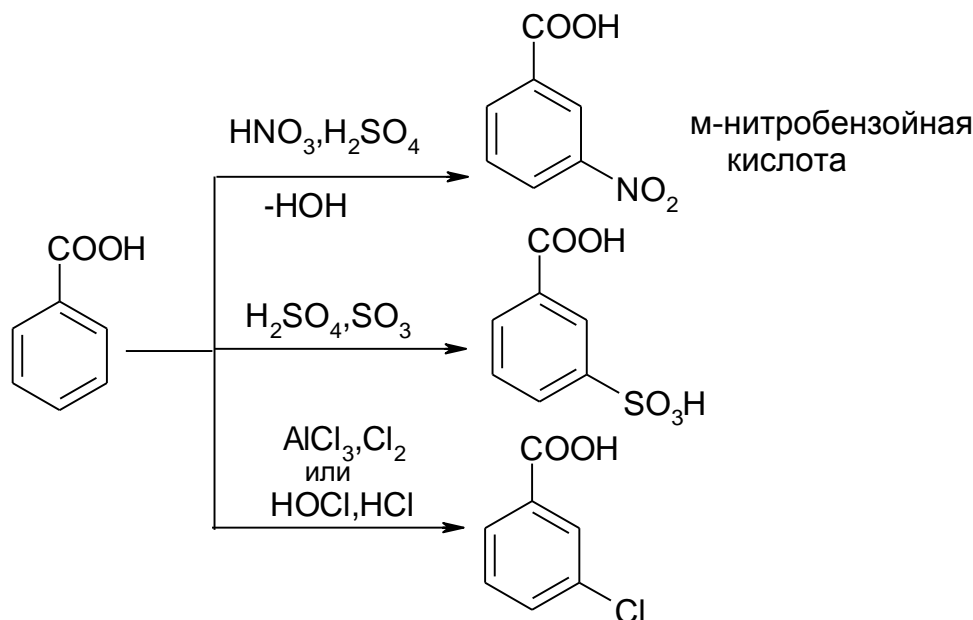


Реакции замещения для ароматических карбоновых кислот

Карбоксильная группа является заместителем второго рода, затрудняет реакции электрофильного замещения в бензольном ядре и направляет электрофильную группу в мето-положение:



Некоторые примеры реакций электрофильного замещения для бензойной кислоты:



Некоторые представители

Муравьиная кислота HCOOH – бесцветная жидкость, растворимая в воде и в органических растворителях, имеющая резкий запах.

Вызывает ожоги. Опасность муравьиной кислоты зависит от концентрации, концентрация до 10 % обладает раздражающим эффектом, больше 10 % – разъедающим. Соли и эфиры муравьиной кислоты называются **формиаты**.

Применение муравьиной кислоты:

- консервирующий и антибактериальный агент при заготовке корма. Замедляет процессы гниения и распада, поэтому обработанные сено и силос дольше сохраняются;
- протравление при крашении шерсти;
- борьба с паразитами в пчеловодстве;
- растворитель;
- для дезинфекции оборудования в медицине и в фармацевтической промышленности

Уксусная кислота CH_3COOH – бесцветная жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом. Неограниченно растворима в воде. Смешивается со многими растворителями. В уксусной кислоте хорошо растворимы неорганические соединения и газы. 100 % уксусная кислота называется *ледяной*, так как при замерзании (+16,6 °C) образует льдоподобную массу. 70–80 % водный раствор уксусной кислоты называют уксусной эссенцией, а 3–15 % – уксусом. Соли и эфиры уксусной кислоты называются **ацетаты**.

Применение:

- водные растворы уксусной кислоты широко используются в пищевой промышленности (E_{260}) и бытовой кулинарии, а также в консервировании;
- получение лекарственных и душистых веществ;
- растворитель в производстве искусственных волокон, красителей;
- в книгопечатании и крашении тканей.

Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Действие уксусной кислоты на биологические ткани зависит от степени ее разбавления водой. Опасными считаются растворы, в которых концентрация кислоты превышает 30 %. Концентрированная уксусная кислота способна вызывать химические ожоги, некрозы. Смертельная доза составляет примерно 20 мл.

Масляная кислота (бутановая) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – бесцветная жидкость с запахом прогорклого масла. Соли и эфиры масляной кислоты называются **бутиратами**.

Масляная кислота и ее эфиры содержатся в сливочном масле. Эфиры масляной кислоты применяют как душистые вещества, пластификаторы, эмульгаторы в пищевой промышленности.

Бензойная кислота C_6H_5COOH – белые кристаллы, плохо растворимые в воде.

Влияние ароматического кольца приводит к тому, что увеличивается сила кислоты, она сильнее уксусной. Соли бензойной кислоты называются **бензоатами**.

Бензойная кислота в свободном виде и виде сложных эфиров встречается в составе многих растений и животных. Впервые выделена возгонкой в XVI веке из бензойной смолы (росного ладана)

Применение:

- служит для получения красителей, лекарств, парфюмерии;
- используют при консервировании пищевых продуктов (E_{210} , E_{211} , E_{212} , E_{213}). Бензойная кислота, блокируя ферменты, замедляет обмен веществ в одноклеточных организмах. Она подавляет рост плесеней и некоторых бактерий. Проявляет антимикробное действие только в кислых пищевых продуктах;
- применяют в медицине при кожных заболеваниях, как наружное антисептическое и фунгицидное средства, а ее натриевую соль – как отхаркивающее.

Одноосновные ненасыщенные (непредельные) кислоты

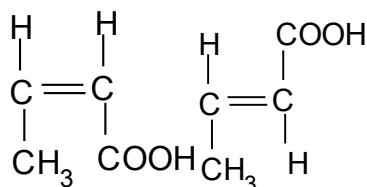
Эти кислоты содержат одну или несколько двойных или тройных С-С связей в углеводородном скелете (табл.10).

Таблица 10 – Некоторые ненасыщенные карбоновые кислоты

Формула	Номенклатура ИЮПАК	Тривиальное название
$CH_2=CH-COOH$	Пропеновая	Акриловая
$CH_3-CH=CH-COOH$	2-бутеновая	Кротоновая
$CH_2=CH-CH_2-COOH$	3-бутеновая	Винил-уксусная
$CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$	2,4-гексадиеновая	Сорбиновая
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	9-октадеценовая	Олеиновая
$C_{17}H_{31}COOH$	9,12-уноктадиеновая	Линолевая
$C_{17}H_{29}COOH$	9,12,15-октадекатриеновая	Линоленовая
$C_6H_5-CH=CH-COOH$	β -фенилакриловая	Коричная

Изомерия ненасыщенных одноосновных кислот может быть трех типов:

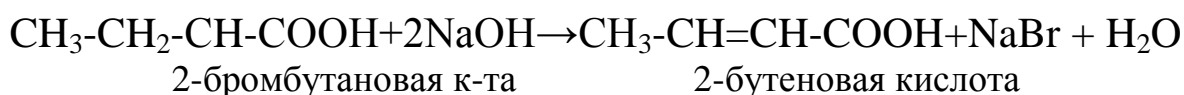
- Изомерия углеводородного скелета.
- Положения двойной связи.
- Геометрическая (цис-, транс-) изомерия.



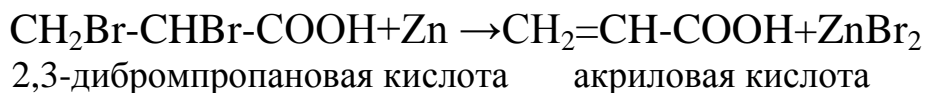
цис-кротоновая кислота транс-кротоновая кислота

Способы получения одноосновных непредельных кислот

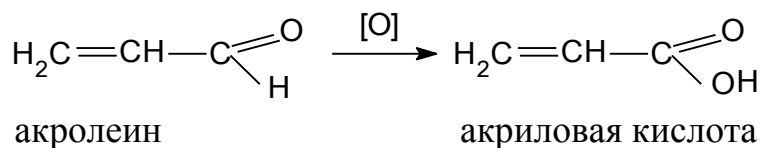
1. Действие спиртовых растворов щелочей на галогенкарбоновые кислоты:



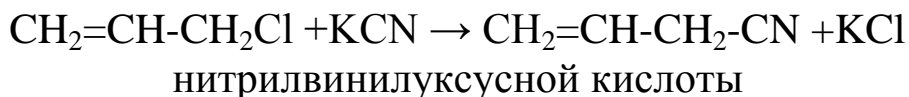
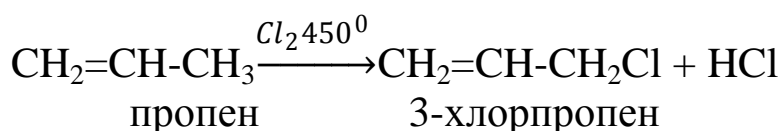
2. Дегалогенирование дигалогенкарбоновых кислот, содержащих атомы галогена у соседних углеродных атомов:

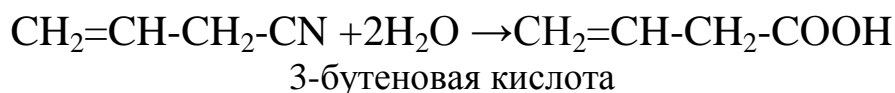


3. Окисление непредельных альдегидов:

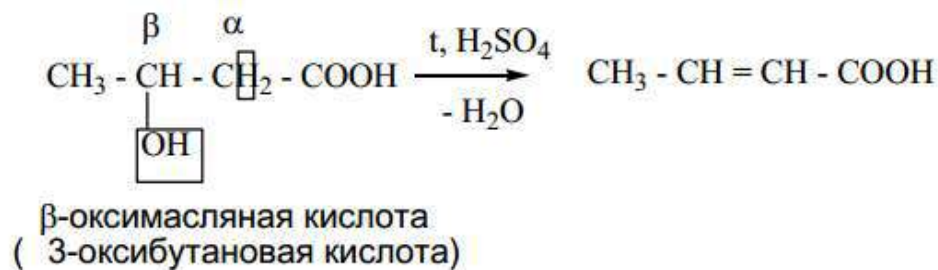


4. Получение из алкенов:





5. Дегидратация β -оксикислот:

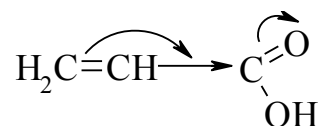


Физические свойства ненасыщенных кислот

Ненасыщенные карбоновые кислоты – жидкости или твердые вещества. Низшие кислоты имеют специфический запах, растворимы в воде. Высшие кислоты в воде не растворяются, запаха не имеют.

Химические свойства непредельных кислот

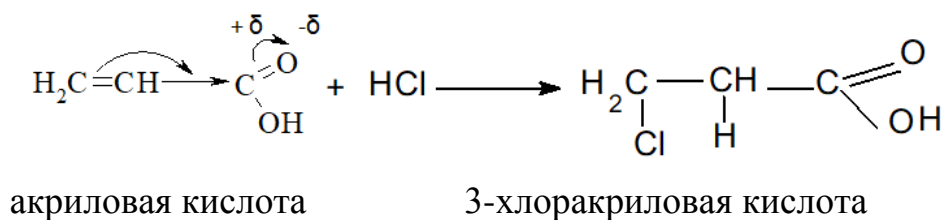
Поведение непредельных кислот определяется наличием двух активных центров – карбоксильной группы и кратной связи. Они вступают во все реакции, характерные как для карбоновых кислот (образование солей, сложных эфиров, хлорангидридов, ангидридов), так и для алкенов (присоединения, окисления, полимеризации) или алкинов. Оба активных центра влияют друг на друга:



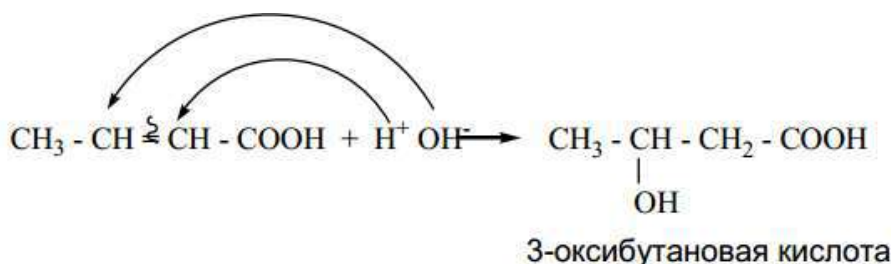
Влияние двойной связи проявляется в том, что сила непредельных кислот больше, чем предельных (атом водорода подвижнее).

Влияние карбоксильной группы проявляется в снижении активности двойной связи в реакциях электрофильного присоединения и повышении активности в реакциях нуклеофильного присоединения.

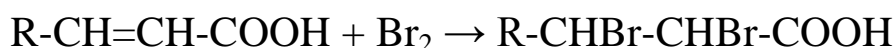
Присоединение галогеноводородов. Кислоты, в молекуле которых двойная связь находится между вторым и третьим углеродными атомами, присоединяют галогеноводороды и воду против правила Марковникова:



Гидратация – присоединение воды. Вода присоединяется против правила Марковникова при нагревании в присутствии H_2SO_4 .



Реакция с бромной водой. Ненасыщенные карбоновые кислоты обесцвечивают бромную воду:



Некоторые представители

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – бесцветная жидкость с резким запахом, растворимая в воде и органических растворителях.

Акриловая кислота легко полимеризуется. Полимеры эфиров акриловой кислоты – «органическое стекло»

Применение:

- акриловые эмульсии при получении лаков и красок;
- пропитки тканей и кожи;
- получение волокон;
- получение акрилатных каучуков;
- получение метиловых эфиров: метилакрилата и метилметакрилата.

Акриловая кислота сильно раздражает кожные покровы. Раздражает слизистую оболочку глаз. При попадании в глаза вызывает сильные ожоги. Вдыхание паров может вызвать раздражение дыхательных путей, головную боль.

Сорбиновая кислота $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ – бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в спирте. Соли – сорбаты – в воде растворяются лучше.

Сорбиновая кислота и ее соли являются природными консервантами. Содержатся в значительных количествах в ягодах рябины.

Сорбиновая кислота обладает свойствами, позволяющими использовать ее в качестве консерванта в пищевой промышленности:

- высокое антимикробное действие;
- не изменяет органолептических свойств пищевых продуктов;
- не обладает токсичностью;
- не обнаруживает канцерогенных свойств;
- позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

Применяется (E₂₀₀, E₂₀₂, E₂₀₃) с целью консервирования и предотвращения плесневения безалкогольных напитков, плодово-ягодных соков, хлебопекарных, кондитерских изделий, а также зернистой икры, сыров, полукопченых колбас и при производстве сгущенного молока для предотвращения его потемнения. Применяется также для обработки упаковочных материалов для пищевых продуктов. Однако сорбиновая кислота может вызывать псевдоаллергические реакции.

В промышленности сорбиновую кислоту получают из кетена и кротонового альдегида.

Олеиновая кислота (цис-9-октадеценовая кислота)
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – бесцветная вязкая жидкость, температура плавления – 13,4 °С. Содержится во многих животных жирах.

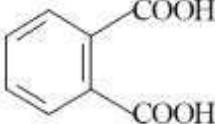
Олеиновая кислота и ее эфиры применяют для получения лакокрасочных материалов, в мыловарении, а также широко применяется при обработке резанием труднообрабатываемых высоколегированных сталей и сплавов.

Линолевая кислота (9,12-уноктадиеновая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – светло-желтая маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, но хорошо растворимая во многих органических растворителях, температура плавления – 11 °С, температура кипения – 182 °С. В натуральных жирах линолевая кислота находится в виде геометрического цис-изомера. Линолевую кислоту вместе с линоленовой относят к незаменимым жирным кислотам, необходимым для нормальной жизнедеятельности; в организм человека и животных эти кислоты поступают только с пищей.

Двухосновные карбоновые кислоты

В молекуле двухосновных (дикарбоновых) кислот содержится две карбоксильные группы (табл. 11). В зависимости от строения углеводородного радикала они могут быть насыщенные, ненасыщенные, ароматические.

Таблица 11 – Некоторые двухосновные карбоновые кислоты

Формула	Номенклатура ИЮПАК	Тривиальное название
HOOC-COOH	Этандионовая	Щавелевая
HOOC-CH ₂ -COOH	Пропандионовая	Малоновая
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Бутандионовая	Янтарная
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Гександионовая	Адипиновая
HOOC-CH=CH-COOH	Бутендионовая	Малеиновая (цис) Фумаровая (транс)
	Бензол-1-2-дикарбоновая	Фталевая

Физические свойства

Бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде. Кислоты с нечетным числом атомов углерода растворяются в воде лучше, чем с четным. Кислоты с четным числом атомов углерода имеют более высокие температуры плавления, чем кислоты с нечетным числом атомов.

Химические свойства

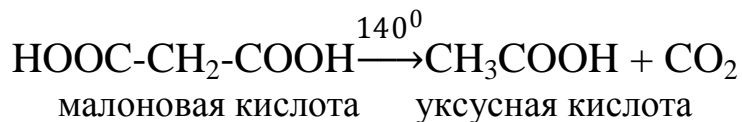
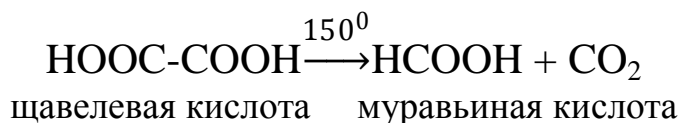
Двухосновные кислоты сильнее одноосновных, константы диссоциации по первой ступени для дикарбоновых кислот почти в два раза выше, чем для одноосновных кислот. Чем больше углеводородный радикал, тем слабее кислота.

Характерны все реакции, свойственные карбоновым кислотам. В реакциях может участвовать одна или обе карбоксильные группы.

Кислоты, у которых карбоксильные группы находятся близко друг к другу, обладают рядом особенностей.

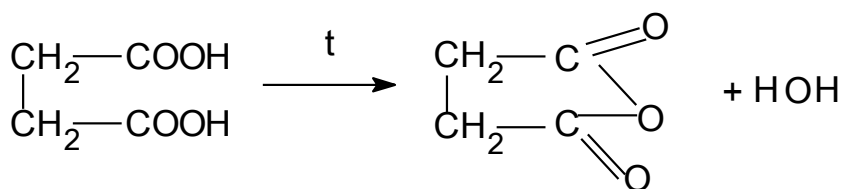
Декарбоксилирование

Характерно для дикарбоновых кислот, у которых карбоксильные группы находятся близко:



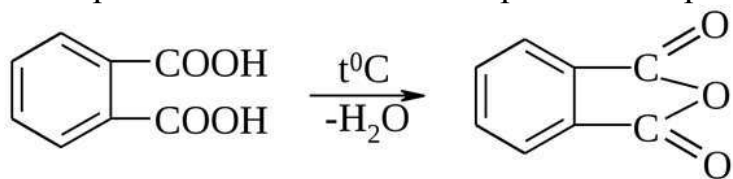
Циклогидратация

Если карбоксильные группы находятся в положении 1,4 или 1,5, то при нагревании образуются циклические ангидриды:



янтарная кислота

янтарный ангидрид



фталевая кислота

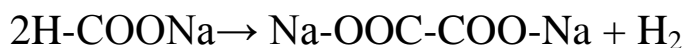
фталевый ангидрид

Некоторые представители двухосновных карбоновых кислот

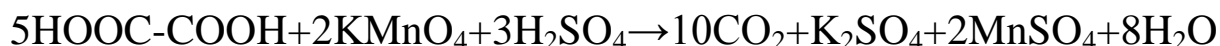
Щавелевая кислота (этандиовая) – бесцветные гигроскопичные кристаллы, которые разлагаются при плавлении. Хорошо растворяется в воде.

В природе содержится в щавеле, ревене, карамболе и некоторых других растениях в свободном виде и в виде оксалатов калия и кальция. Соли и сложные эфиры щавелевой кислоты называются **оксалатами**.

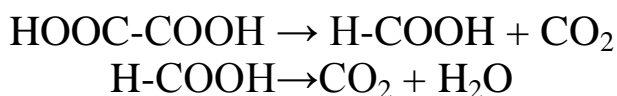
Впервые щавелевая кислота синтезирована в 1824 г. немецким химиком Фридрихом Велером из дициана. В промышленности щавелевую кислоту получают окислением углеводов, спиртов и гликолей смесью HNO_3 и H_2SO_4 в присутствии V_2O_5 , либо окислением этилена и ацетилена HNO_3 в присутствии PdCl_2 или $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, а также окислением пропилена жидким NO_2 или термическим разложением формиата натрия:



Щавелевая кислота проявляет восстановительные свойства: в кислом растворе окисляется перманганатом калия до диоксида углерода и воды. Эта реакция используется в аналитической химии для установления точной концентрации растворов перманганата калия. На восстановительных свойствах щавелевой кислоты основан способ удаления буро-коричневых пятен от перманганата калия:



При нагревании в присутствии серной кислоты сначала происходит декарбоксилирование щавелевой кислоты, а затем разложение образовавшейся из нее муравьиной кислоты:



Качественной реакцией для обнаружения щавелевой кислоты и ее солей служит образование нерастворимого оксалата кальция:



Щавелевая кислота и оксалаты находят применение в текстильной и кожевенной промышленности как протрава. Они служат компонентами анодных ванн для осаждения металлических покрытий – алюминия, титана и олова. Щавелевая кислота и оксалаты являются реагентами, используемыми в аналитической и органической химии. Они входят в составы для удаления ржавчины и оксидных пленок на металле; применяются для осаждения редкоземельных элементов. Производные щавелевой кислоты – диалкилоксалаты, главным образом диэтилоксалат и дибутилоксалат – применяются как растворители целлюлозы. Ряд сложных эфиров щавелевой кислоты и замещенных фенолов используют как хемилюминесцентные реагенты.

Малоновая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Соли и сложные эфиры малоновой кислоты называются *малонатами*. Малонат кальция содержится в соке сахарной свеклы.

Малоновая кислота используется в синтезе непредельных кислот, флавонов, аминокислот, витаминов В₁ и В₆.

Дибутеновая кислота существует в виде двух геометрических изомеров – *малеиновая* (цис-дибутеновая) кислота ($T_{\text{плавл}}=130\text{ }^{\circ}\text{C}$) и *фумаровая* (транс-дибутеновая) кислота ($T_{\text{плавл}}=258\text{ }^{\circ}\text{C}$). Малеиновая кислота хорошо растворима в воде, а фумаровая кислота – плохо. Малеиновая кислота более химически активна.

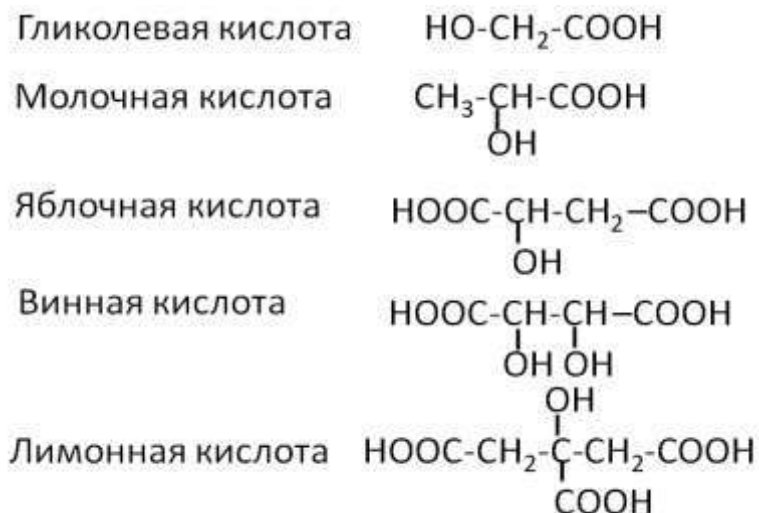
Малеиновую кислоту используют в пищевой промышленности как стабилизатор жиров, масел, сухого молока. Фумаровая кислота E_{297} используется как подкислитель при приготовлении напитков и выпечки, конфет.

Вопросы для самоконтроля

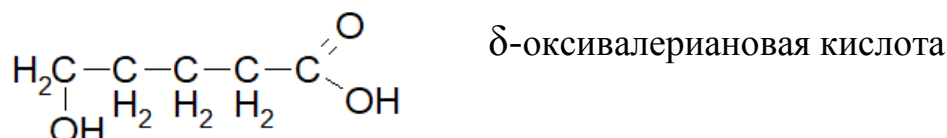
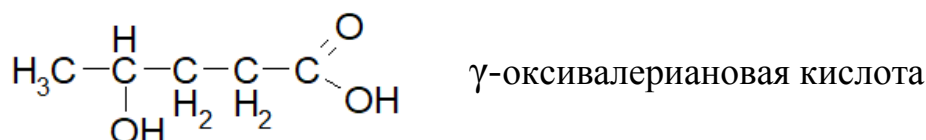
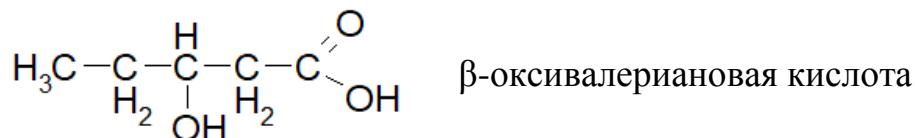
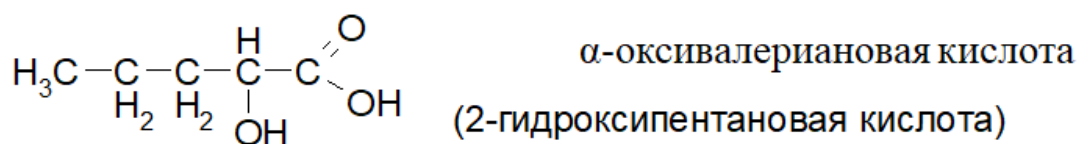
1. Укажите основные методы получения органических кислот.
2. По каким принципам классифицируют карбоновые кислоты? На какие группы их подразделяют?
3. Основные химические свойства одноосновных карбоновых кислот. Сравните их со свойствами минеральных кислот.
4. Химические свойства двухосновных предельных кислот. Напишите уравнения реакций образования кислой и средней соли из янтарной кислоты и гидроксида натрия.
5. Геометрическая изомерия. Напишите формулы цис- и транс-изомеров непредельной кислоты строения $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$. Каковы их тривиальные названия?

Оксикислоты

Содержат гидроксильную и карбоксильную группы. Например:

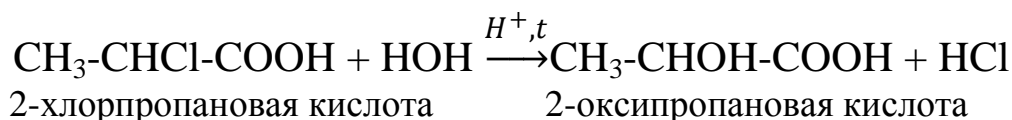


По положению гидроксильной группы их подразделяют на α -, β -, γ -, δ -оксикислоты:



Способы получения оксикислот

1. *Гидролиз галогензамещенных кислот.* Этот способ удобен для получения α -оксикислот:



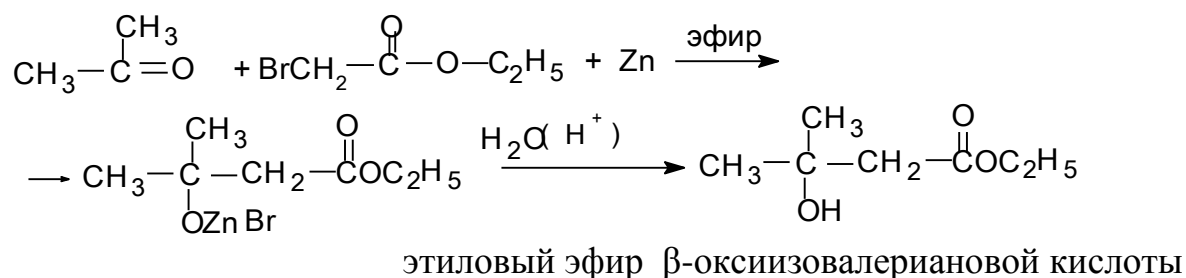
2. *Гидратация непредельных кислот*²³.

3. *Получение из альдегидов и кетонов* (циангидридный, оксинитрильный синтез). Этот способ удобен для получения α -оксикислот).



²³ См. с. 157 данного пособия.

4. Получение β -оксикислот (реакция Реформатского):



Физические свойства оксикислот

Бесцветные вязкие жидкости или кристаллические вещества, низшие легко растворимые в воде, с увеличением молекулярной массы растворимость уменьшается.

Химические свойства

Наличие двух функциональных групп приводит к тому, что оксикарбоновые кислоты вступают в реакции, свойственные как спиртам (гидроксильная группа), так и кислотам (карбоксильная группа) (табл. 12).

Таблица 12 – Основные типы реакций оксикислот

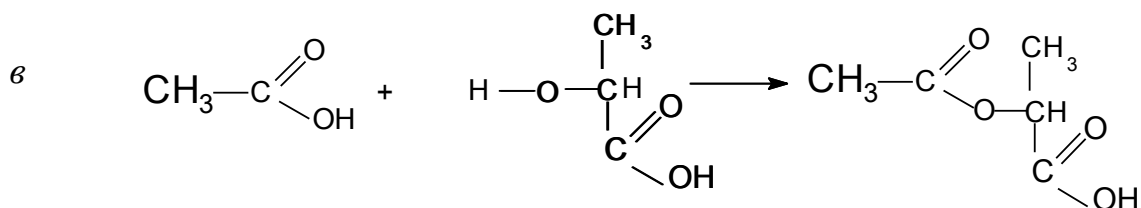
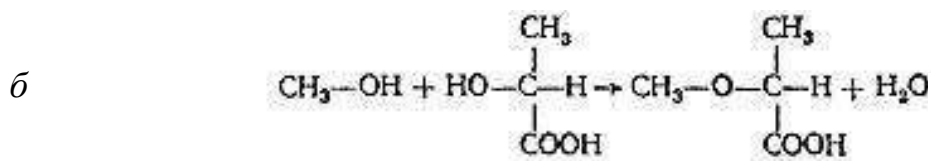
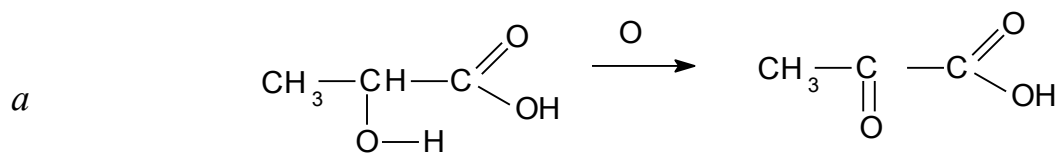
Реагент	Реагирующая группа		Реагент	Реагирующая группа	
	COOH	OH		COOH	OH
Na	+	+	PCl ₅	+	+
NaOH, Na ₂ CO ₃	+	–	C ₂ H ₅ OH (H ⁺)	+	–
NH ₃	+	–	(CH ₃ CO) ₂ O	–	+
HBr	–	+			

Кислотные свойства оксикислот (особенно α -оксикислот) выражены сильнее.

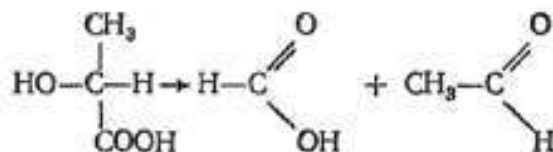
Они могут образовывать соли, сложные эфиры, амиды, галогенангидриды.

Спиртовые свойства

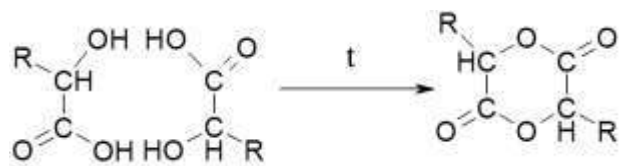
Возможно окисление вторичной спиртовой группы с образованием кетокислоты (а), замена спиртовой группы на атом галогена, образование простых эфиров (б), образование сложных эфиров (с):



При нагревании с разбавленной минеральной кислотой от α -оксикислот отщепляется муравьиная кислота и образуется соответствующий альдегид или кетон. Так, молочная кислота разлагается по реакции:

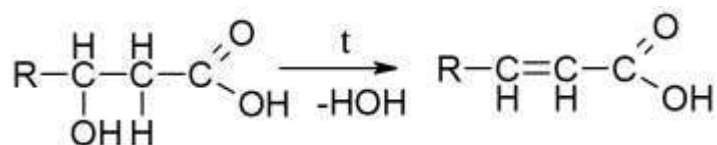


Оксикарбоновые кислоты, в зависимости от расположения гидроксила по-разному ведут себя при нагревании. При нагревании α -гидроксикарбоновых кислот происходит их циклодеградация:



лактид

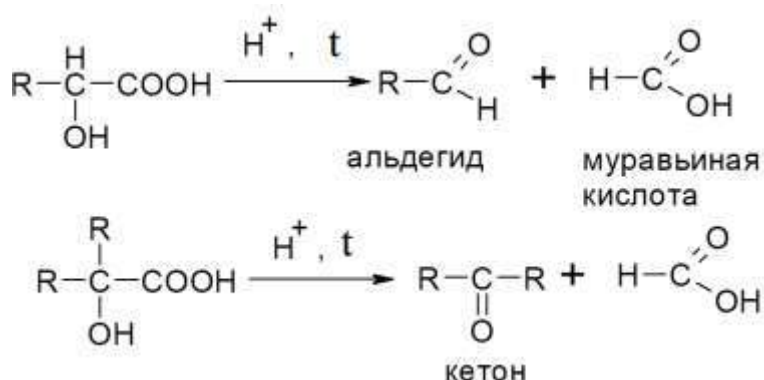
Нагревание β -гидроксикарбоновых кислот приводит к элиминированию одной молекулы воды:



γ -, δ -гидроксикарбоновые кислоты при нагревании легко превращаются в циклические эфиры:



Особенностью α -гидроксикарбоновых кислот является их расщепление, протекающее под действием разбавленной серной кислоты:



Некоторые представители оксикарбоновых кислот

Гликолевая кислота (гидроксиуксусная, гидроксиэтановая) – бесцветные кристаллы с запахом жженого сахара. В природе содержится в винограде, сахарной свекле, сахарном тростнике.

Применяется:

- в органическом синтезе;
- обработке металлов травлением;
- кожевенной промышленности;
- компонент чистящих средств;
- косметологии, очищает сальные протоки, способствует проникновению других активных веществ в кожу.

Молочная кислота образуется при молочнокислом брожении сахаров. Была открыта шведским химиком Карлом Шееле в 1780 г. В пищевой промышленности используется как консервант (пищевая добавка E₂₇₀). Поликонденсацией молочной кислоты получают пластик PLA.

Яблочная кислота содержится в незрелых яблоках, винограде, рябине, барбарисе, малине.

Применяется как пищевая добавка (E₂₉₆) природного происхождения при изготовлении фруктовых вод и кондитерских изделий. Также применяется в медицине.

Лимонная кислота играет важную роль в системе биохимических реакций клеточного дыхания множества организмов. Содержится во многих фруктах.

Сама кислота, как и ее соли – цитраты – широко используется как вкусовая добавка, регулятор кислотности и консервант в пищевой промышленности E₃₃₀–E₃₃₃, для производства напитков, сухих шипучих напитков. Применяется в медицине. В косметике используется как регулятор кислотности, буфер, хелатирующий агент, для шипучих композиций (ванны). В нефтяной промышленности при бурении нефтяных и газовых скважин используется для нейтрализации цемента в растворе.

Винная кислота – распространенное природное соединение. В значительном количестве она содержится в кислом соке многих фруктов, например, в виноградном соке. Соли винной кислоты называются тартраты.

Применяется в пищевой промышленности (пищевая добавка E₃₃₄), в медицине, в аналитической химии для обнаружения альдегидов, сахаров, в химической и фармакологической промышленности для разделения рацематов органических веществ на изомеры.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называются оксикислотами? Напишите одноосновные двухатомные оксикислоты с четырьмя атомами углерода. Назовите их.
2. Какие функциональные группы содержат оксикислоты?
3. Выведите формулы всех изомерных оксibenзойных кислот. Назовите их. Какая из них называется салициловой кислотой?
4. Чем определяется основность и атомность оксикислот? Напишите формулу и реакцию окисления двухосновной трехатомной кислоты, содержащей четыре атома углерода.
5. Напишите структурные формулы молочной, пировиноградной, кетоглутаровой, яблочной кислот.
6. Методы получения оксикислот.

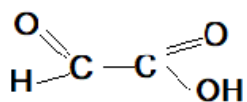
7. Химические свойства оксикислот. Напишите реакции окисления кислот: а) α -оксипропионовой; б) γ -оксимасляной. Назовите образующиеся соединения.

8. Оптическая изомерия оксикислот. Какой атом углерода называется асимметрическим? Найдите такие атомы в молочной, винной, яблочной, лимонной кислотах и обозначьте их звездочкой.

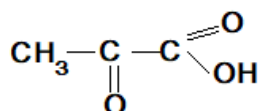
Оксокарбоновые кислоты

Оксокарбоновые кислоты – альдегидо- и кетокислоты – соединения, молекулы которых содержат карбоксильную и карбонильную группы.

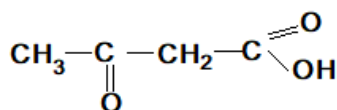
Для примера приведем некоторые кислоты:



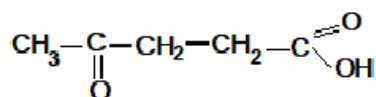
Глиоксиловая кислота
(оксоэтановая)



Пировиноградная кислота
(α -оксопропановая)



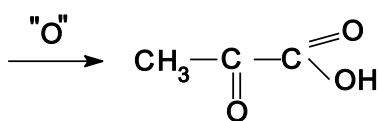
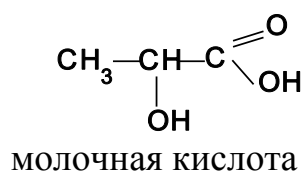
Ацетоуксусная кислота
(β -оксобутановая)



Левулиновая кислота
(γ -оксопентановая)

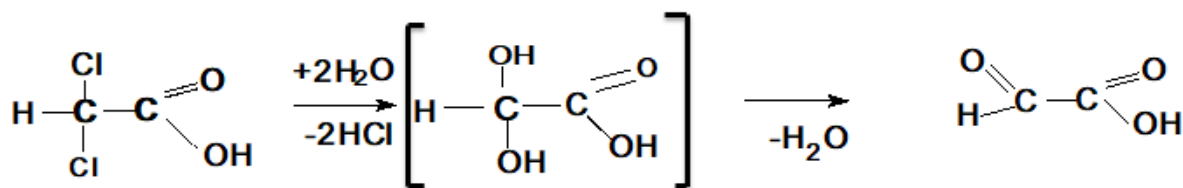
Способы получения оксокарбоновых кислот

1. Из природных источников.
2. Окисление соответствующих гидроксикарбоновых кислот:



пировиноградная кислота

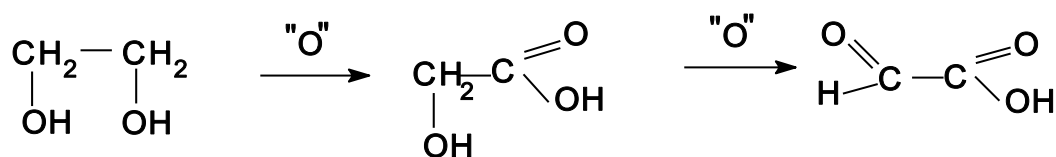
3. Гидролиз дигалогенкарбоновых кислот:



дихлоруксусная кислота

глиоксиловая кислота

4. Окисление гликолей:

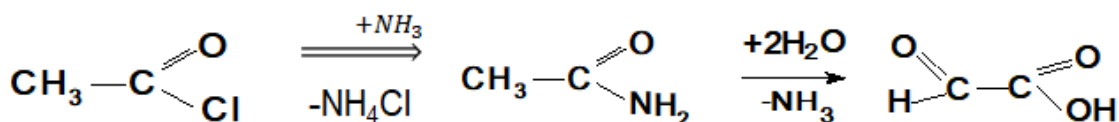


этиленгликоль

гликолевая кислота

глиоксиловая кислота

5. Гидролиз оксонитрилов:



ацетилхлорид

ацетиламид

глиоксиловая кислота

Химические свойства оксокарбоновых кислот

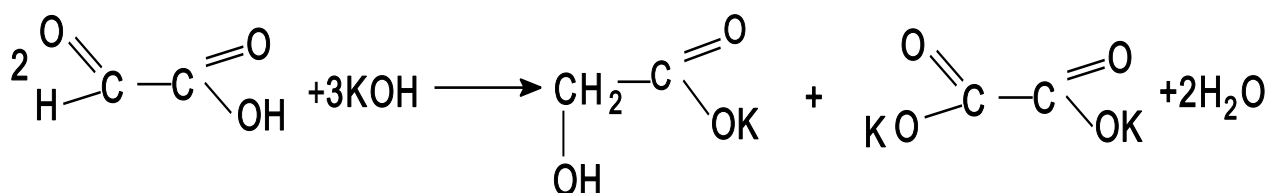
Проявляют свойства и кислот и альдегидов или кетонов.

Под влиянием карбонильной группы атом водорода в карбоксильной группе становится более подвижным, кислотные свойства выражены сильнее. Приведем примеры на конкретных примерах.

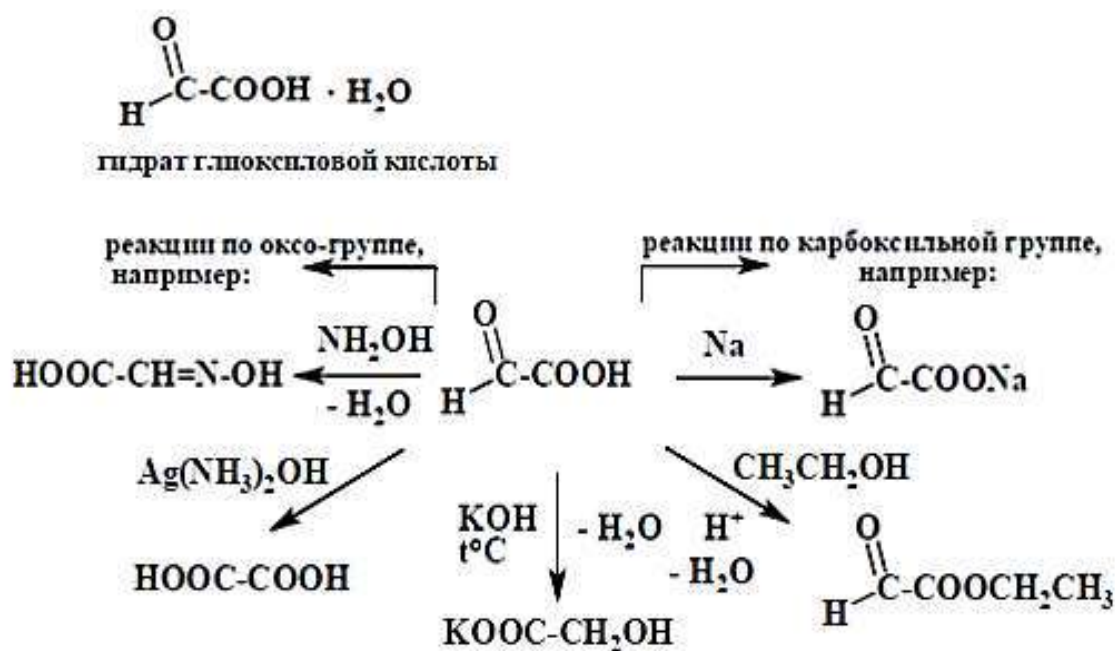
Глиоксиловая кислота является α-альдегидокислотой. Существует в виде кристаллогидрата, содержащего одну молекулу воды – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Водный раствор глиоксиловой кислоты – сиропообразная жидкость.

Широко распространена в природе. Содержится в незрелых фруктах. В организмах растений, грибов, и бактерий играет важную роль в обменных процессах.

При кипячении со щелочью протекает реакция самоокисления–восстановления получают соли гликолевой и щавелевой кислоты.



Приведем примеры реакций, характерных для глиоксиловой кислоты:



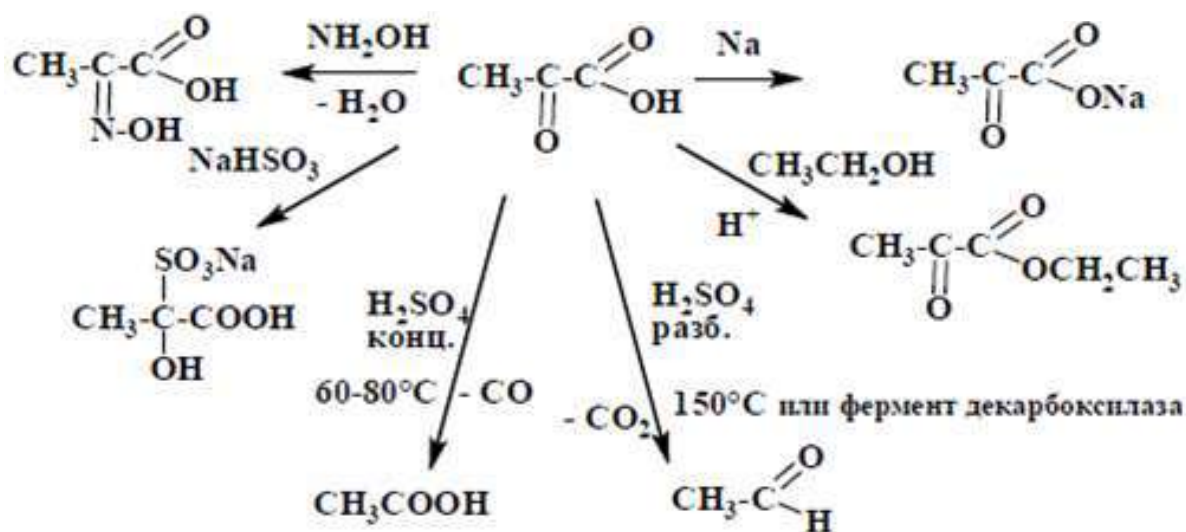
Остальные оксокислоты относятся к кетонокислотам.

Пировиноградная кислота (α-кетокрбоновая кислота). Жидкая, имеет запах уксусной кислоты. Нестойкая, легко разлагается. Промежуточный продукт спиртового брожения и многих процессов обмена. Обе функциональные группы в этом соединении расположены близко друг к другу, что отражается на химических свойствах. Как кислота, она сильнее уксусной, как кетон – значительно активнее простых кетонов. Характерны реакции кислот: образование солей, амидов, эфиров, ангидридов. Легко протекают и реакции, характерные для кетонов: образование гидразонов, оксимов, восстановление до молочной кислоты.

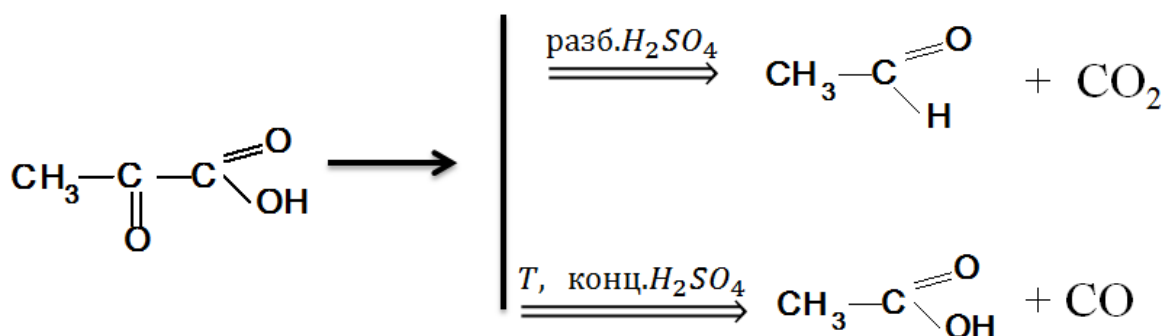
Приведем для примера реакции, характерные для пировиноградной кислоты:

Реакции по оксо-группе,
например:

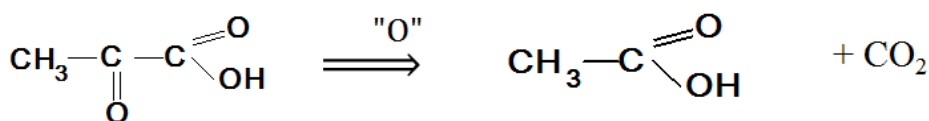
Реакции по карбоксильной группе,
например:



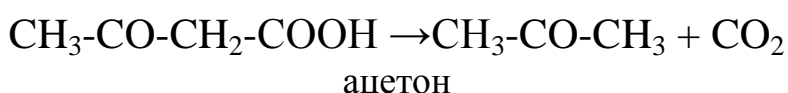
Легко декарбоксилируется:



Легко окисляется:

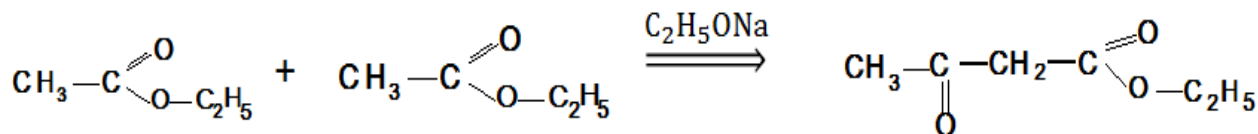


Ацетоуксусная кислота (β -кетокислота). Сиропообразная жидкость. Неустойчива, разлагается даже при слабом нагревании:

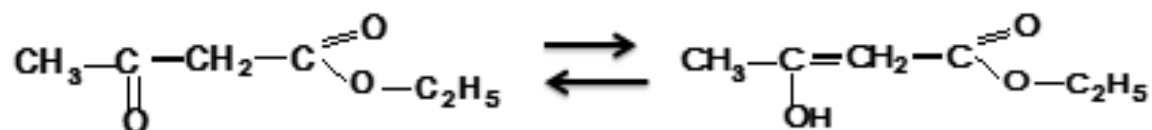


В органическом синтезе большое применение находит производное этой кислоты – *ацетоуксусный эфир* (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) – бесцветная жидкость с приятным запахом.

Получают это соединение действием натрия на этиловый эфир уксусной кислоты (конденсация Клайзена):

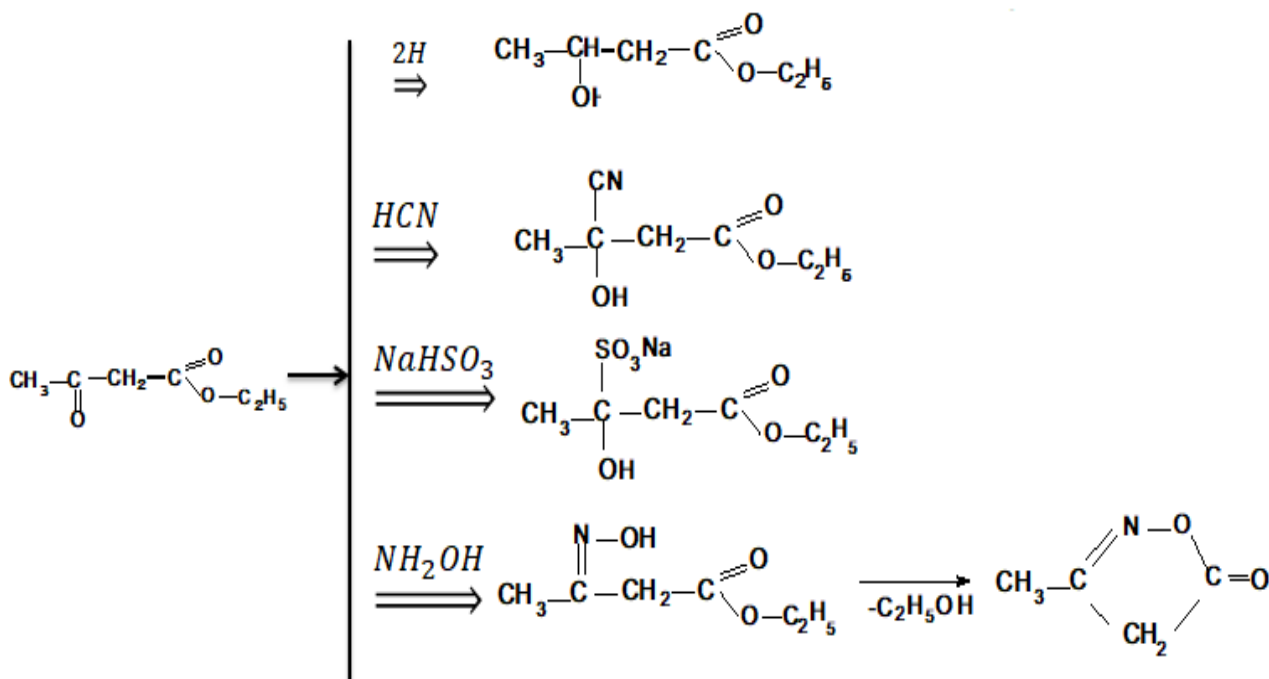


Это соединение одновременно находится в форме двух изомеров – кетонная форма и форма непредельного спирта (енольная форма).



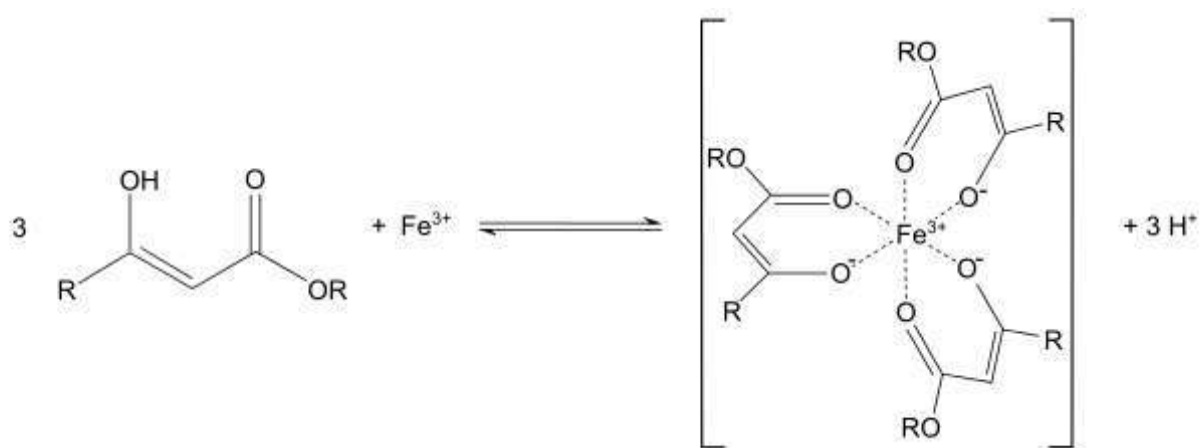
Такой тип изомерии называется кето-енольная таутометрия.

Реакции кетонной формы:

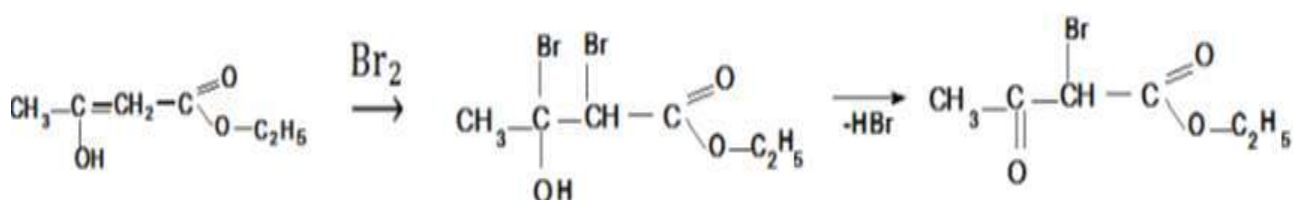


Реакции енольной формы:

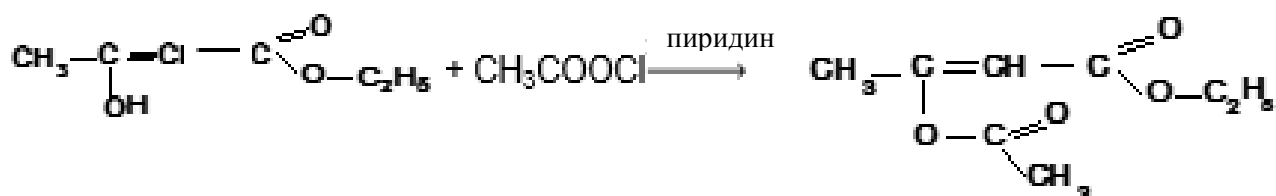
Качественная реакция на енолы. С FeCl_3 образует красно-фиолетовое комплексное соединение:



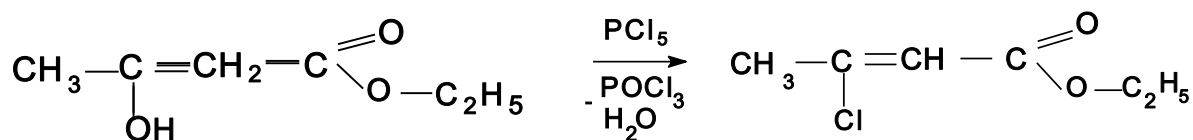
Реакция присоединения брома протекает быстро на холоде:



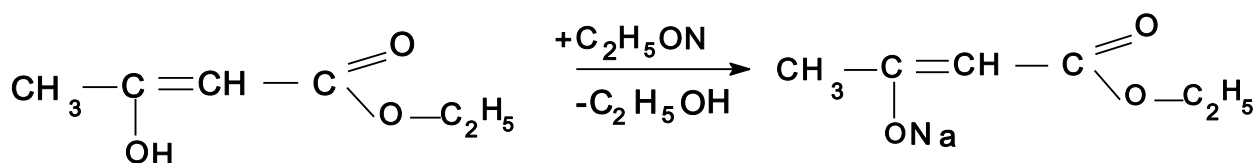
Ацилирование енольного гидроксила происходит при действии ацилхлорида в пиридине:



Взаимодействие с пентахлоридом фосфора:



Образование натрийацетоуксусного эфира:

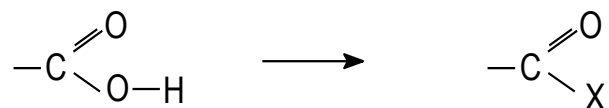


Вопросы для самоконтроля

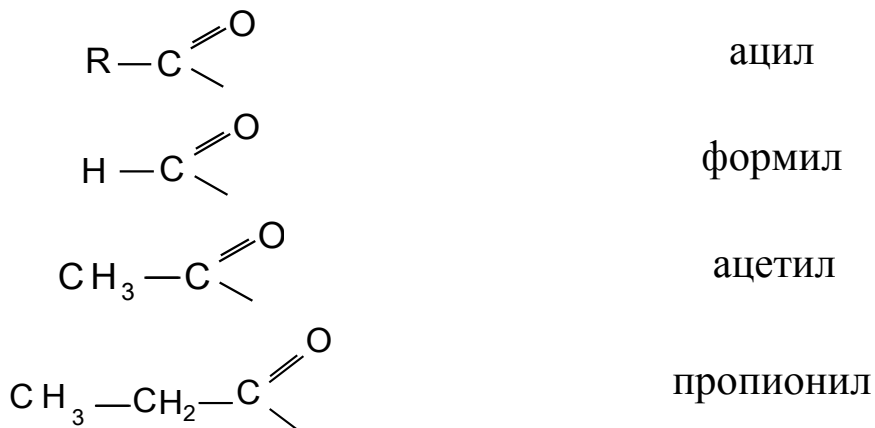
1. Какие функциональные группы входят в состав оксокислот?
2. Какая кислота является единственной α -альдегидокислотой?
3. Как объяснить усиление кислотных свойств оксокарбоновых кислот по сравнению с карбоновыми кислотами?
4. Перечислите способы получения оксокислот, приведите примеры.
5. В чем сущность кето-енольной изомерии? Какая реакция является качественной на енолы?

3.5. Функциональные производные карбоновых кислот

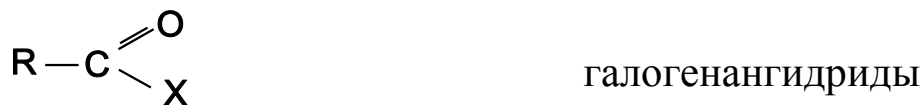
При замене гидроксила в карбоксильной группе карбоновой кислоты на другие атомы или группы (X) образуются различные функциональные производные кислот:

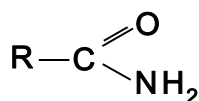


Кислотный остаток, образовавшийся после удаления гидроксильной группы, называется кислотный радикал, или *ацил*:

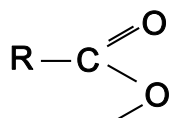


К производным карбоновых кислот относятся следующие соединения:

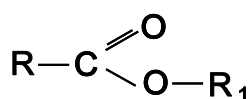
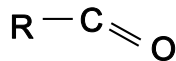




амиды кислот



ангидриды кислот



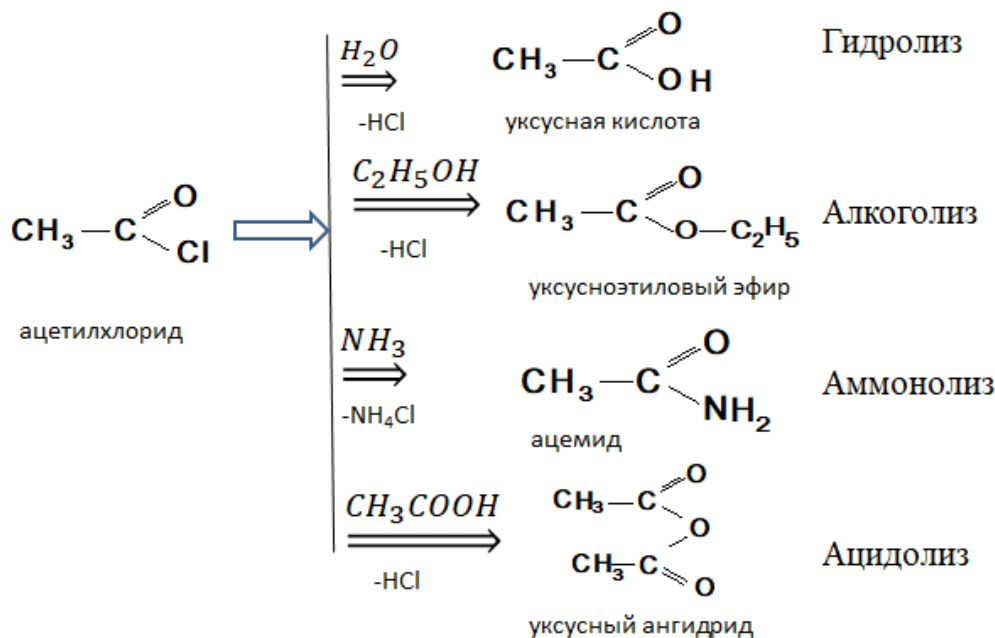
сложные эфиры

Галогенангидриды карбоновых кислот

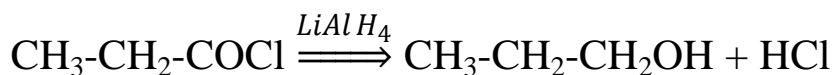
Продукты замещения гидроксильных групп на атом галогена — фтор, хлор, бром, иод. Жидкости или твердые вещества с резким запахом. Галогенангидриды наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот.

Приведем некоторые уравнения реакций, характерные для этих соединений:

Реакции ацилирования:

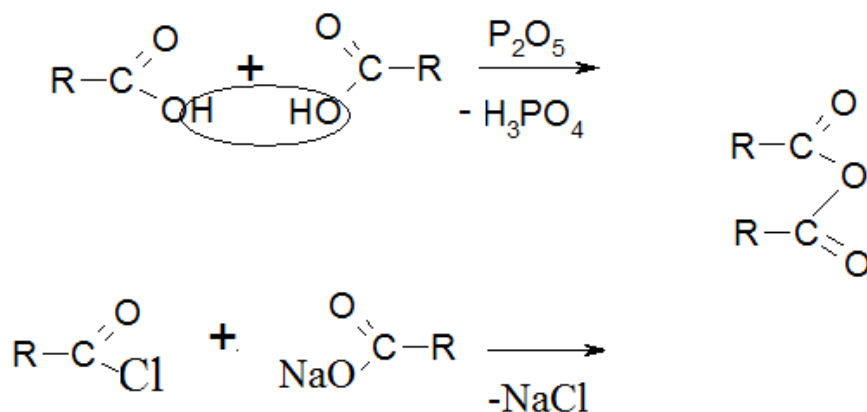


Реакции восстановления галогенангидридов приводят к образованию спиртов:

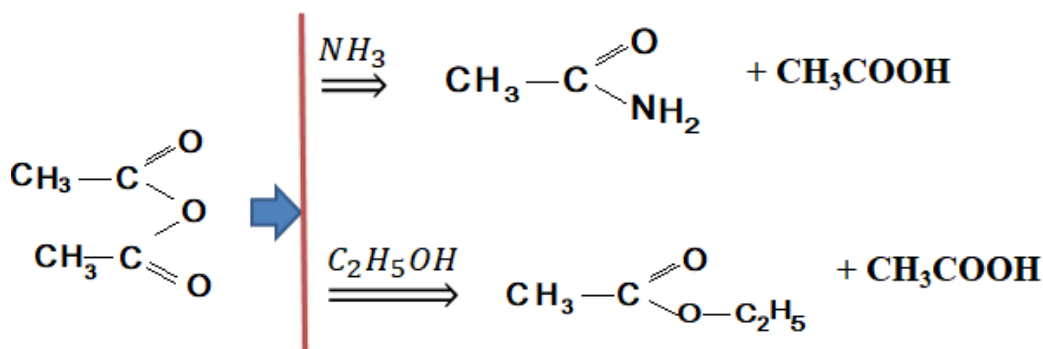


Ангидриды карбоновых кислот

Это продукты дегидратации двух молекул кислоты. Получают дегидратацией карбоновых кислот или действием хлорангидридов кислот на их соли:

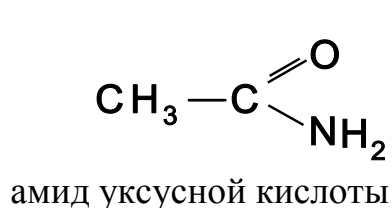


Менее химически активны, чем галогенангидриды. Применяются в органическом синтезе в реакциях ацилирования, например:

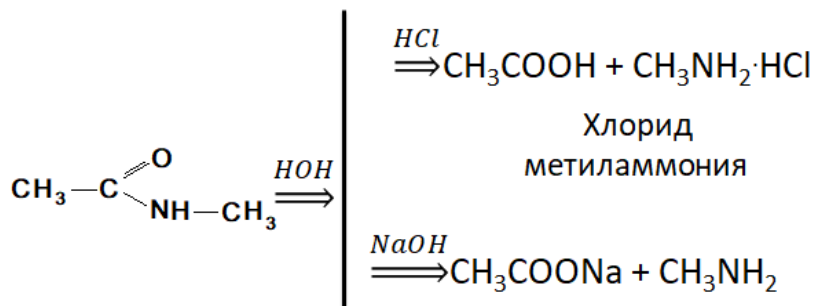


Амиды карбоновых кислот

Продукты замещения гидроксильной группы кислоты на аминогруппу или на замещенную аминогруппу:



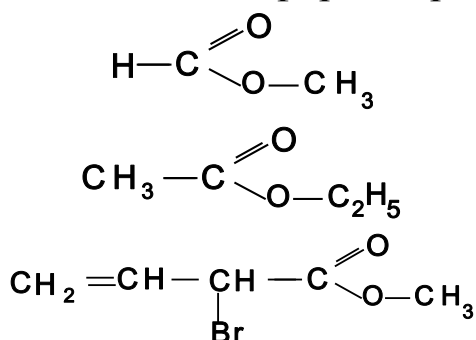
В кислых и щелочных водных растворах амиды гидролизуются:



Сложные эфиры

Продукты замещения гидроксильной группы на остаток спирта. Сложные эфиры широко распространены в природе. Они участвуют в разнообразных биохимических процессах, являются ароматизирующими компонентами растений.

Названия эфиров строятся из названия спирта и ацила:



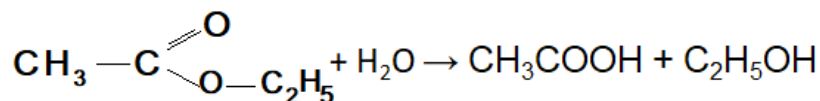
Метилловый эфир муравьиной кислоты, метилформиат, метилметаноат.

Этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат, этилэтаноат.

Метилловый эфир 2-бром-бутен-3 овой
кислоты, метил-2-бромбутен-3-оат.

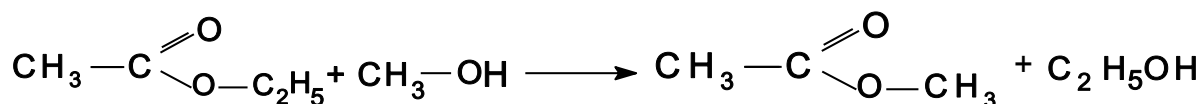
Сложные эфиры вступают во все реакции нуклеофильного замещения, характерные для ангидридов и галогенангидридов, но проявляют меньшую активность. Приведем некоторые примеры:

Гидролиз протекает под действием кислот, щелочей или ферментов, продукты реакции – карбоновые кислоты и спирты:

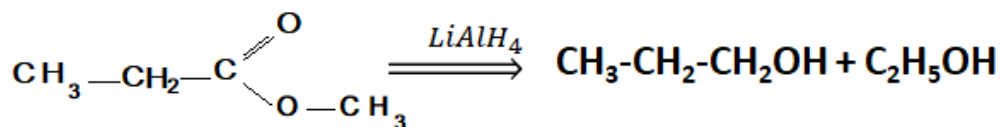


Перезтерификация

Со спиртами сложные эфиры дают другие сложные эфиры. Реакция ускоряется в кислой и щелочной среде:

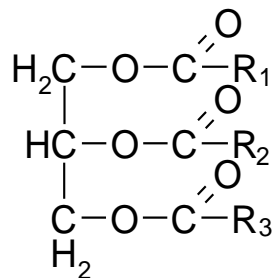


Восстановление:



Жиры

Сложные эфиры трехатомного спирта – глицерина и различных алифатических карбоновых кислот – триацилглицерины.



R-кислотные остатки карбоновых кислот

Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров (табл. 13) в большинстве случаев содержат 10–18 атомов углерода. Реже в составе триглицеридов встречаются масляная, капроновая, каприловая, изовалериановая кислоты. Кислоты могут быть предельными (насыщенными) и непредельными (ненасыщенными).

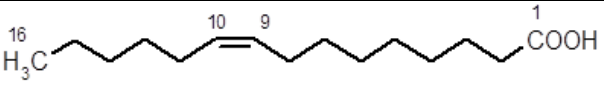
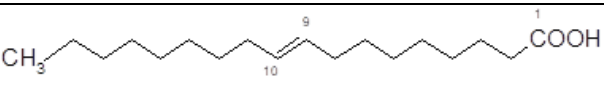
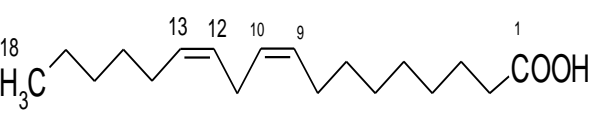
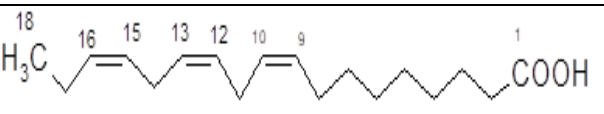
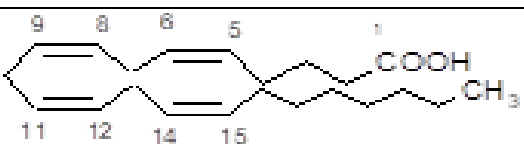
Кислоты, ацильные остатки которых содержатся в триглицеридах делят на две группы: главные и второстепенные. Главными называют те кислоты, содержания которых в жире превышает 10 %.

В наибольшем количестве при гидролизе жидких жиров образуются олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, а при гидролизе твердых жиров – пальмитиновая, стеариновая.

Непредельные карбоновые кислоты в большей степени содержатся в растительных жирах (маслах). Причем непредельные карбоновые кислоты в основном имеют цис-конфигурацию. Животные жиры содержат, в основном, остатки предельных кислот.

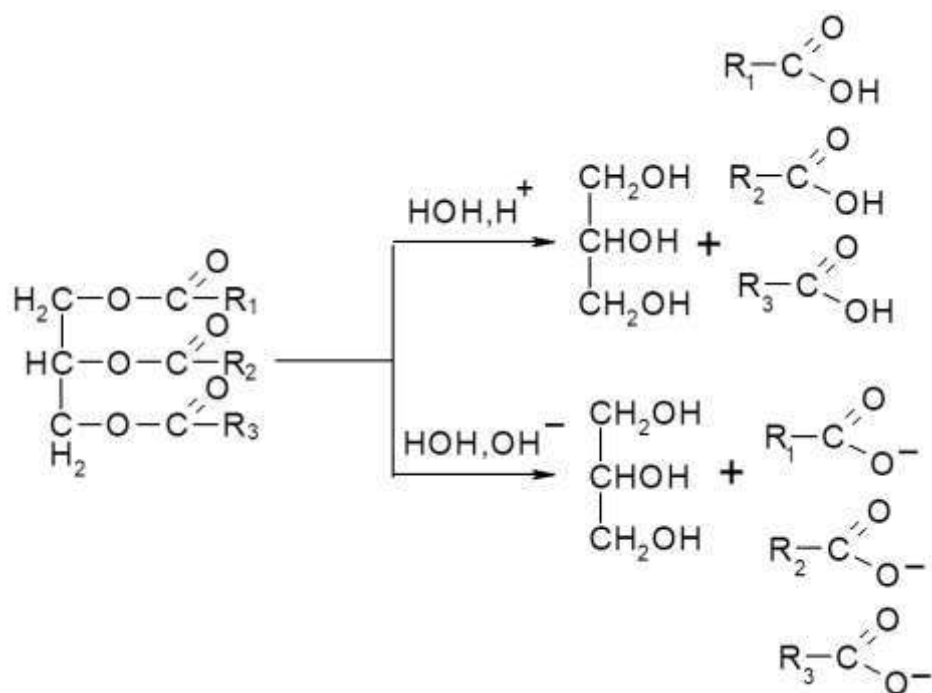
Температуры плавления предельных карбоновых кислот больше, чем температуры плавления непредельных карбоновых кислот, поэтому животные жиры при обычной температуре твердые, а растительные жиры – жидкие.

Таблица 13 – Карбоновые кислоты, входящие в состав жиров

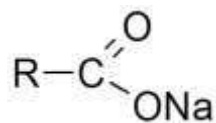
Название	Число атомов С	Формула	Тпл., °С
Насыщенные кислоты			
Масляная	C ₄	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-8
Капроновая	C ₆	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-2
Каприловая	C ₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16
Каприновая	C ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31,5
Лауриновая	C ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44
Миристиновая	C ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54
Пальмитиновая	C ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64
Стеариновая	C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70
Арахидиновая	C ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	78,5
Ненасыщенные кислоты			
Пальмитоолеиновая	C _{16:1}		-0,5
Олеиновая	C _{18:1}		14
Элаидиновая	C _{18:1}		52
Линолевая	C _{18:2}		-5
Линоленовая	C _{18:3}		-11
Арахидиновая	C _{20:4}		-49,5

Химические свойства жиров

Гидролиз жиров может проходить под действием кислот, щелочей или ферментов (панкреатическая липаза).



В результате щелочного гидролиза (омыление) получают соли карбоновых кислот, называемые *мылами*:



Гидрирование проводят в промышленных масштабах в пищевой промышленности. Например, маргарин получают гидрированием растительных масел, эмульгированием полученного твердого жира в молоке. При гидрировании могут проходить реакции перехода цис-кислот в транс-изомеры.

Характеристика различных жиров

Иодное число служит мерой содержания ненасыщенных жирных кислот. Иодное число – это количество иода в граммах, которое могут присоединить 100 г жира.

Число омыления – это количество гидроксида калия в миллиграммах, необходимое для омыления 1 г жира.

Кислотное число – это количество гидроксида калия в миллиграммах, расходуемых на нейтрализацию 1 г жира.

Чем меньшее значение имеет кислотное число, тем меньшее количество свободных карбоновых кислот содержится в жире.

Свободные карбоновые кислоты образуются из жиров в результате ненадлежащего хранения или их микробиологической деструкции. Масла, содержащие в составе своих молекул остатки непредельных кислот, под влиянием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются. Этот процесс сопровождается отверждением масла и ускоряется в присутствии солей тяжелых металлов.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются простые эфиры от сложных? Напишите уравнения реакций образования: а) простого эфира из двух молекул бутанол-2; б) сложного эфира из янтарной кислоты и этилового спирта.

2. Какие соединения называются жирами? Напишите уравнение реакции образования глицерида из трех молекул олеиновой кислоты и глицерина.

3. Химические свойства высших жирных кислот. Напишите уравнение реакции образования: а) нейтрального жира из глицерина и трех молекул стеариновой кислоты; б) натриевой соли (мыла) стеариновой и пальмитиновой кислот.

4. Образование сложных эфиров. Напишите уравнения реакций этерификации, при которых получаются: а) полный эфир уксусной кислоты и бутандиола-1,2; б) неполный эфир муравьиной кислоты и гександиола-1,6.

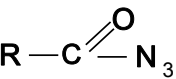
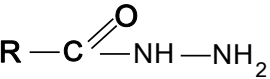
5. Напишите уравнения реакций получения мыла гидролизом трипальмитина в присутствии NaOH.

6. Что такое масла? Напишите схему образования триглицерида олеиновой кислоты.

4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основные классы (табл. 14) азотсодержащих органических веществ определяются функциональной группой, входящей в состав их молекулы.

Таблица 14 – Основные классы азотсодержащих органических соединений

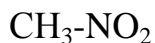
Функциональная группа	Класс соединений
$R-N=O$	Нитрозосоединения
	Нитросоединения
$R-NH_2$	Амины
$Ar-N=N-X$	Диазосоединения
$Ar-N=N-Ar$	Азосоединения
RN_3	Азиды
$R-NH-NH_2$	Гидразины
Производные карбоновых кислот	
	Амиды
$R-C\equiv N$	Нитрилы
	Ацилазиды
	Гидразиды

Кроме того, азотсодержащими являются соединения со смешанными функциями: аминокислоты, аминифенолы, аминспирты, аминосакхара и др.

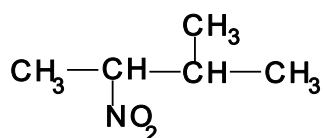
4.1. Нитросоединения

Нитросоединения – это органические соединения, содержащие в своем составе нитрогруппу, азот которой непосредственно связан с атомом углерода.

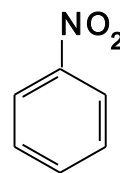
В состав нитросоединений может входить одна нитрогруппа или несколько. В зависимости от строения радикала различают алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические нитросоединения. Например:



нитрометан



2-нитро-3-метилбутан

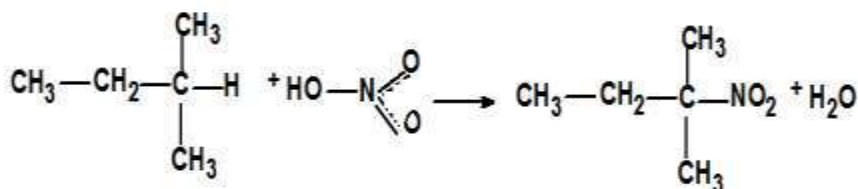


нитробензол

Способы получения нитросоединений

1. Нитрование алканов (реакция Коновалова). При нагревании (около 140 °С) углеводородов с разбавленной HNO_3 один из атомов водорода замещается на нитрогруппу.

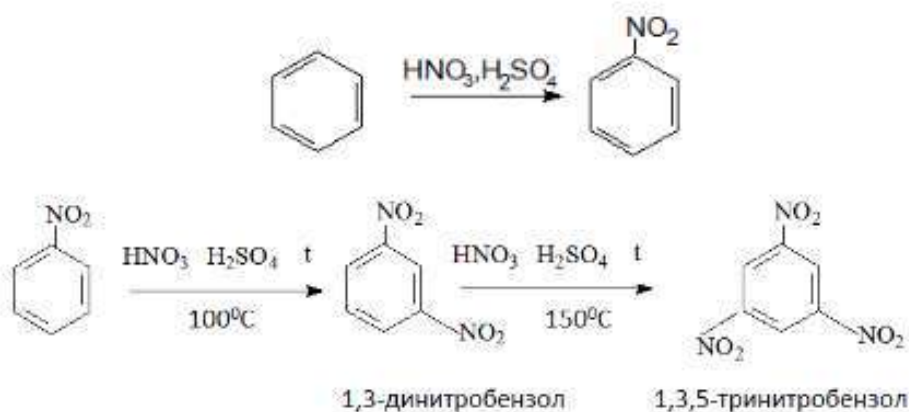
Если углеводород разветвленный, то сначала замещается водород у третичного атома углерода, затем у вторичного и труднее у первичного.



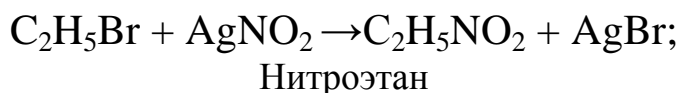
2-метилбутан (изопентан)

2-нитро-2-метилбутан

2. Нитрование бензола смесью концентрированной серной и азотной кислот (нитрующая смесь):



3. Взаимодействие галогеналканов с нитритом серебра (натрия):



$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}$ побочный продукт.
этилнитрит (эфир азотистой кислоты)

Физические свойства нитросоединений

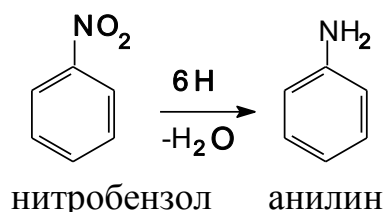
Алифатические нитросоединения – высококипящие жидкости, с приятным запахом, мало или совершенно не растворимые в воде.

Ароматические нитросоединения – жидкости или твердые вещества, с запахом горького миндаля, ядовиты.

Химические свойства нитросоединений

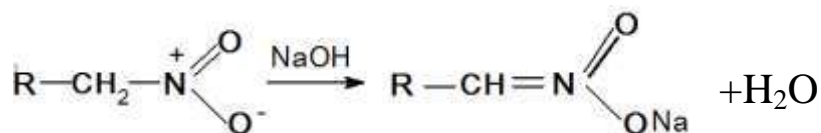
Восстановление нитросоединений

При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины. Большое промышленное значение имеет восстановление ароматических нитросоединений (реакция Н.Н. Зинина, 1842 г.):

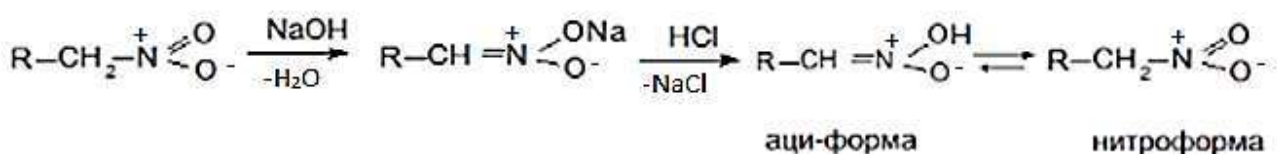


В зависимости от условий восстановления и характера восстановителя образуются различные промежуточные продукты, которые также широко применяются в технике и химическом синтезе.

Действие щелочей на нитросоединения (кислотные свойства). При введении в молекулу нитрогруппа вследствие ее электроноакцепторных свойств резко повышается подвижность атомов водорода в α -положении. Первичные и вторичные нитросоединения приобретают способность растворяться в щелочах с образованием солей.

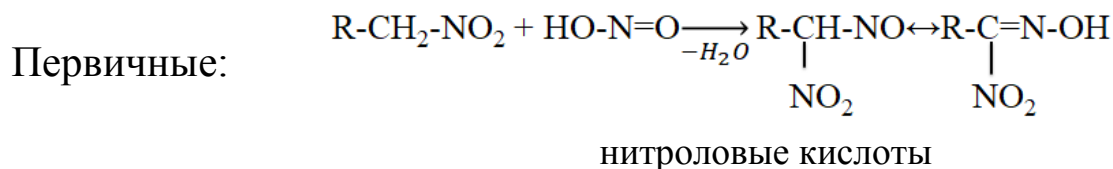


При действии кислоты на соли образуется соединение в аци-форме, которая затем переходит в нитроформу – таутомерия:

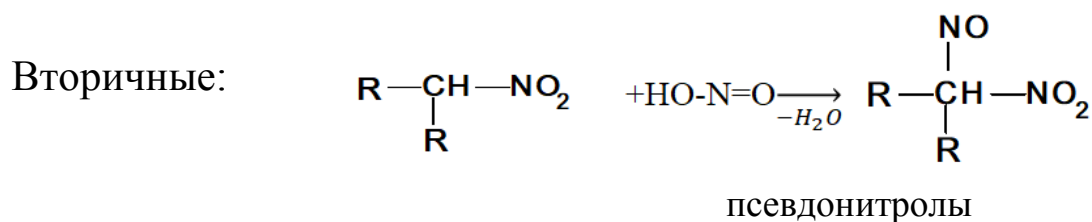


Действие азотистой кислоты на первичные и вторичные нитросоединения

Реакция позволяет различить первичные, вторичные и третичные нитросоединения.

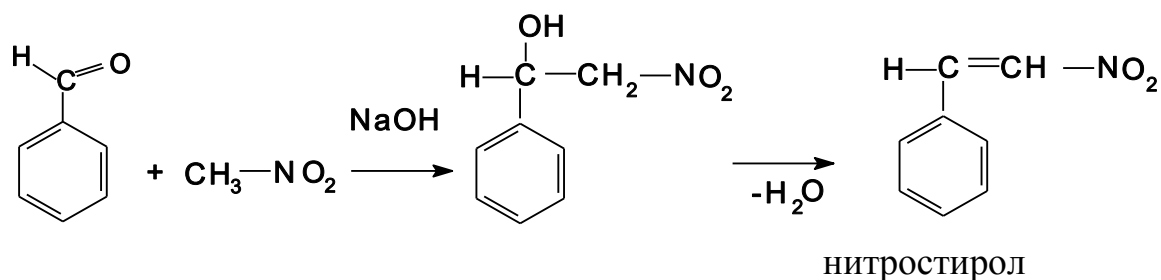


Растворы нитроловых кислот и их соли окрашены в ярко-красный цвет.

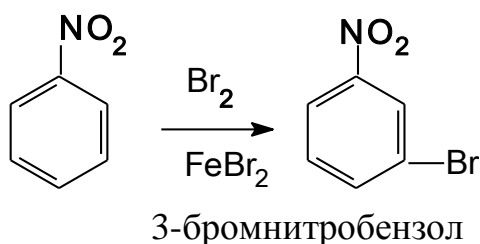


Конденсация с альдегидами

Наличие подвижных α -водородных атомов в первичных и вторичных нитросоединениях делает возможным их конденсацию с альдегидами по альдольно-кетоновому типу:

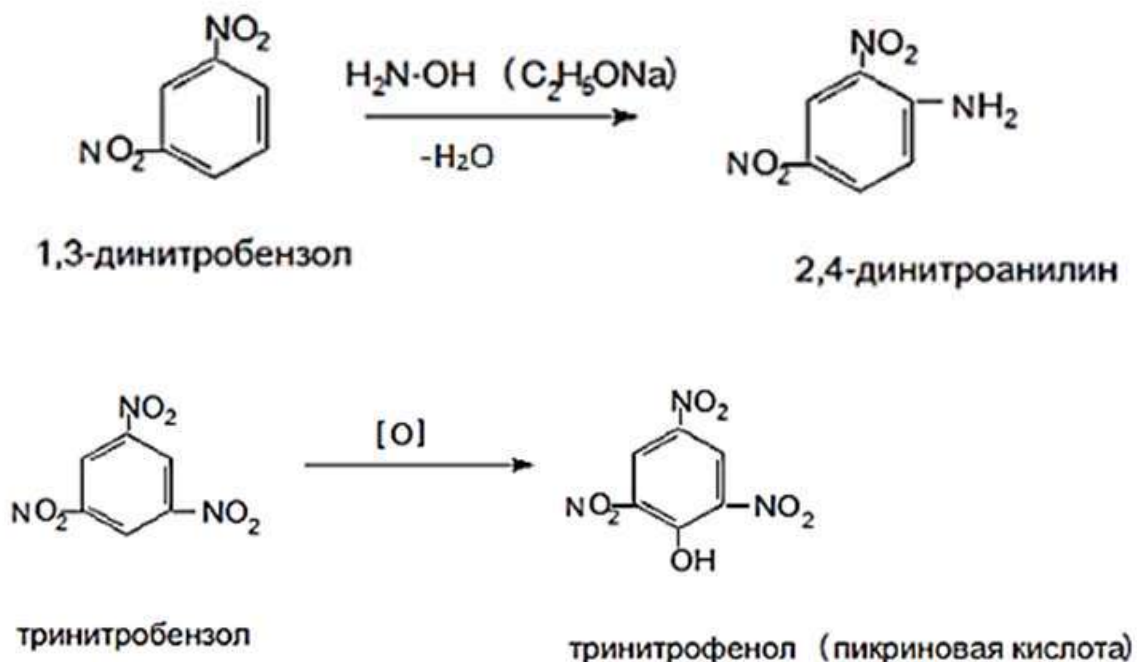


Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических нитросоединений протекают сложнее, чем для бензола. Второй заместитель идет в мета-положение:



При наличии в бензольном ядре нескольких нитрогрупп, ядро в орто- и пара-положениях становится доступным для нуклеофильных реагентов.

В случае тринитросоединений водородные атомы обладают еще большей подвижностью.



Нитросоединения широко применяют в органическом синтезе как растворители, добавки к дизельным топливам, взрывчатые вещества, сырье для производства пластмасс.

Некоторые представители нитросоединений

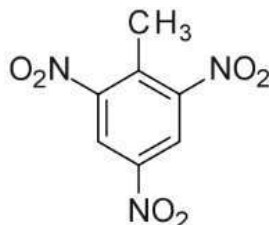
Нитрометан CH_3NO_2 – бесцветная высокополярная жидкость, имеющая запах горького миндаля. Ограниченно растворим в воде, смешивается с обычными органическими растворителями. Нитрометан горюч и взрывоопасен.

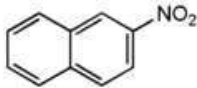
Основное применение нитрометана в качестве растворителя (эфироцеллюлозных лаков, виниловых полимеров, цианакрилатов, некоторых красок), для экстракции ароматических углеводородов, в производстве хлорпикрина, некоторых взрывчатых веществ, в качестве реактивного топлива, в качестве топлива для гоночных болидов.

Нитроэтан $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – маслянистая жидкость. Малотоксичен. Применяется для получения гидросиламина и как растворитель.

Нитробензол $C_6H_5NO_2$ – жидкость желтоватого цвета, с запахом горького миндаля. Плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях. Применяется для производства анилина, в анилинокрасочной, парфюмерной, фармацевтической промышленности.

Тринитротолуол, тол, тротил. Твердое взрывчатое вещество.



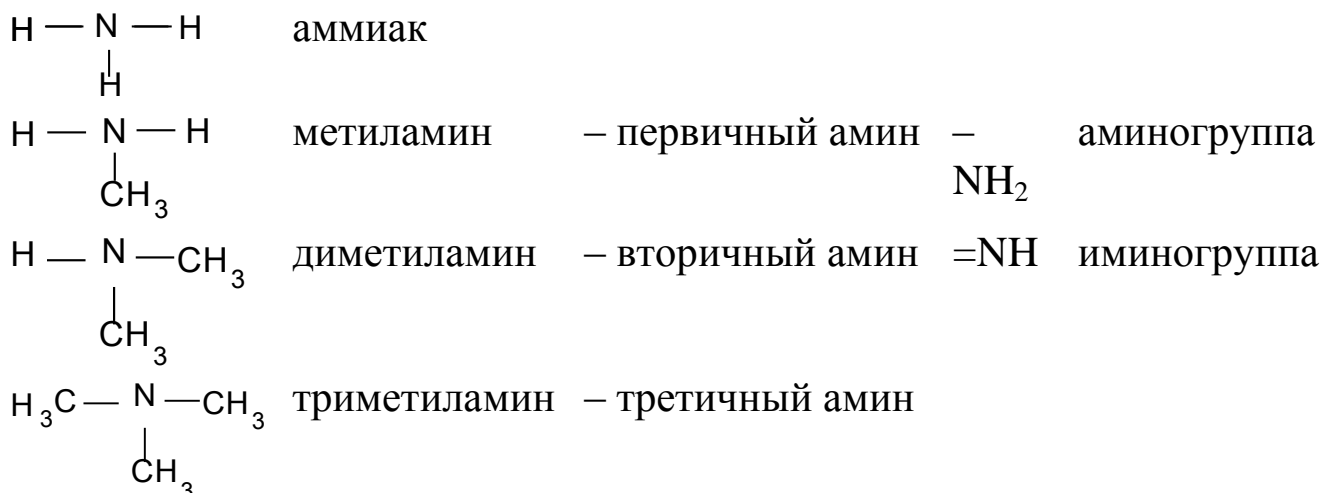
Нитронафталин.  Твердое вещество. Исходное вещество для получения красителей. Нитронафталин оказывает раздражающее действие на кожу, вызывает слезотечение, является кровяным ядом.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой принцип лежит в основе классификации азотсодержащих органических соединений?
2. Какие соединения называют нитросоединениями? На какие группы в зависимости от строения углеводородного радикала подразделяют нитросоединения?
3. Какая реакция лежит в основе получения анилина из нитробензола? Какое практическое значение имеет эта реакция? Именем какого ученого она названа?
4. Какая реакция пойдет активнее при взаимодействии нитробензола: а) с электрофильным реагентом? б) с нуклеофильным реагентом? Почему?
5. Дайте химическое название тротилу и пикриновой кислоте.
6. Какая реакция позволяет отличить первичные нитросоединения от вторичных и третичных?

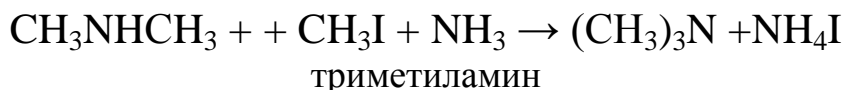
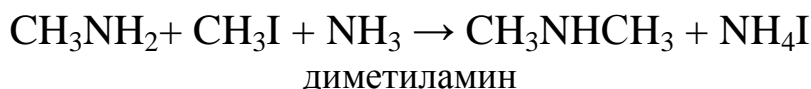
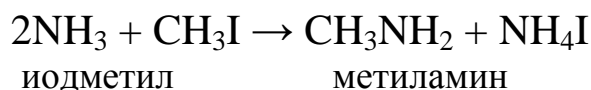
4.2. Амины

Производные аммиака, в молекуле которых атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Амины, в зависимости от количества замещенных атомов водорода могут быть первичными, вторичными и третичными:

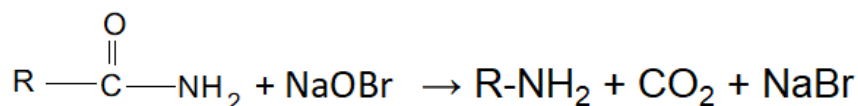


Способы получения

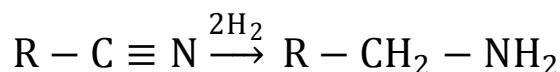
1. Алкилирование аммиака (реакция Гофмана). Под действием аммиака на галогеналканы атомы водорода в аммиаке постепенно замещаются на углеводородные радикалы:



2. Получение первичных аминов из амидов кислот. При действии на амиды кислот гипобромитами или гипохлоритами протекает реакция:



3. Восстановление нитрилов. Восстановителем является Na в спирте или H₂ (Pd):



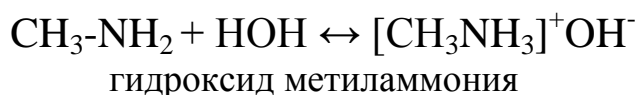
Физические свойства аминов

Простейшие амины алифатического ряда – бесцветные, газообразные, горючие, хорошо растворимы в воде, имеют запах тухлой рыбы.

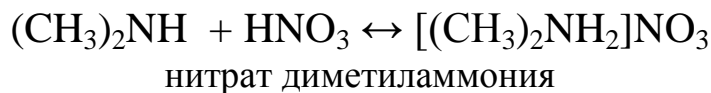
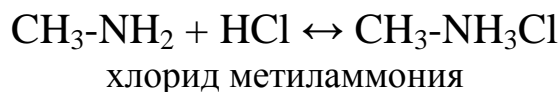
Ароматические амины – жидкости или твердые, бесцветные, с неприятным запахом, ядовиты.

Химические свойства аминов

Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства:



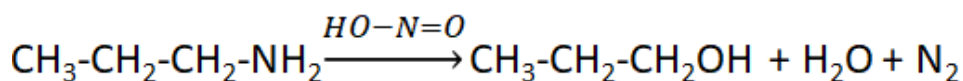
Взаимодействуя с кислотами, амины образуют алкиламмониевые соли, в большинстве случаев растворимые в воде:



Взаимодействие с азотистой кислотой

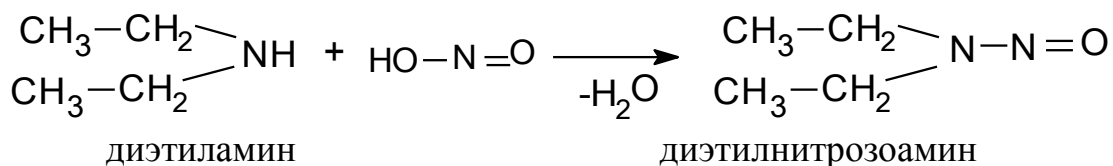
Первичные и вторичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой.

Из первичных аминов образуются первичные спирты:



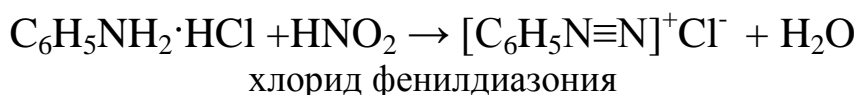
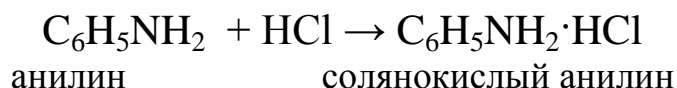
Это качественная реакция на первичную аминогруппу.

Вторичные амины образуют с азотистой кислотой желтые, трудно растворимые нитрозамины:



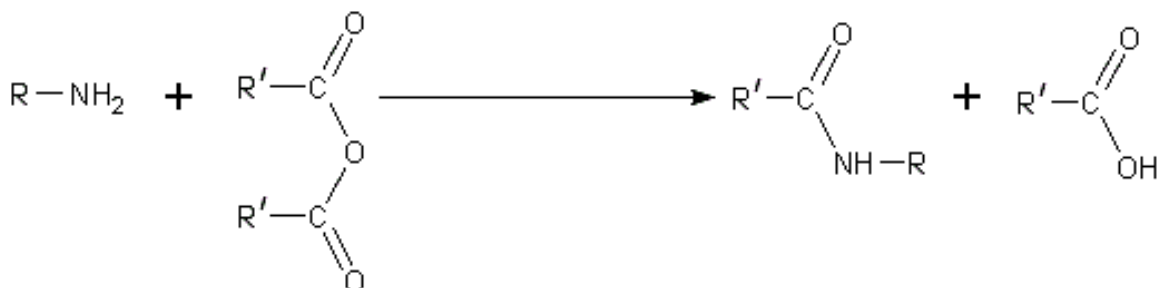
Третичные амины при обычной температуре в азотистой кислоте просто растворяются. При нагревании возможна реакция с отщеплением алкильных радикалов.

Первичные ароматические амины с азотистой кислотой в присутствии сильных минеральных кислот (при охлаждении) образуют соли диазония:

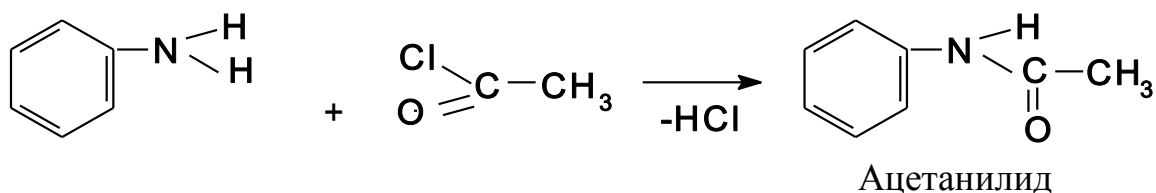


Ацилирование

При нагревании с карбоновыми кислотами, их ангидридами, хлорангидридами или сложными эфирами первичные и вторичные амины ацилируются с образованием алкиламидов кислот:



Хлорангидриды с аминами реагируют легче в присутствии щелочей, чтобы связать образующийся HCl.



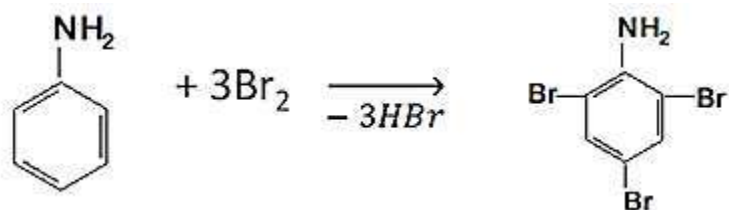
Алкилирование²⁴

Амины присоединяют галогеналканы RCl с образованием донорно-акцепторной связи N-R.

Реакции электрофильного замещения ароматических аминов

Аминогруппа является заместителем первого рода, повышает электронную плотность в орто-и пара-положении бензольного ядра и облегчает вхождение заместителей в реакциях электрофильного замещения.

Ароматические амины реагируют с галогенами. При галогенировании анилина бромной водой при комнатной температуре образуется триброманилин (в виде осадка белого цвета):



Амины находят широкое применение в качестве растворителей, при производстве красителей, поверхностно-активных веществ, лекарств, инсектицидов.

Амины являются очень токсичными веществами. Алифатические амины поражают нервную систему, вызывают нарушения проницаемости стенок кровеносных сосудов и клеточных мембран, функций печени и развитие дистрофии. Ароматические амины вызывают образование метгемоглобина, угнетающего центральную нервную систему. Некоторые ароматические амины – канцерогены.

Вопросы для самоконтроля

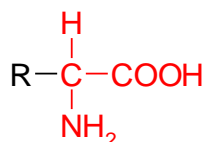
1. Дайте определение органическим аминам.

²⁴См. получение аминов, реакция Гофмана.

2. Какие амины называют первичными, вторичными, третичными?
3. Объясните, почему органические амины проявляют основные свойства. Как изменяются основные свойства аминов в ряду: первичные – вторичные – третичные?
4. Назовите качественную реакцию на первичную аминогруппу.
5. Заместителем какого рода является аминогруппа в ароматических аминах?

4.3. Аминокислоты

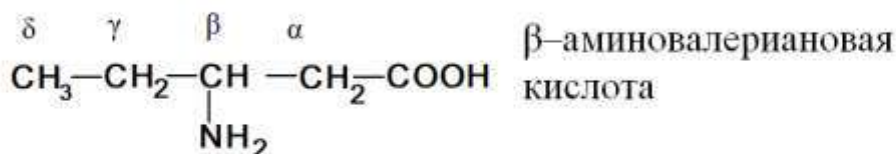
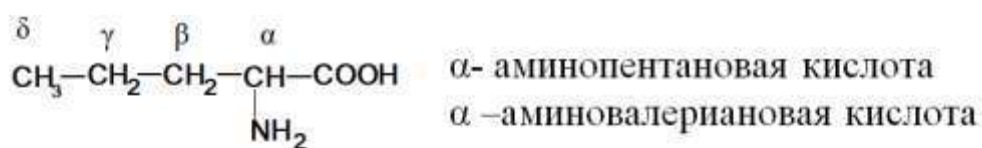
Аминокислотами называются органические вещества, в молекулах которых содержится амино- и карбоксильная группы.



Классификация аминокислот

В зависимости от количества карбоксильных и аминогрупп различают моноаминокарбоновые кислоты, моноаминодикарбоновые кислоты, диаминокарбоновые кислоты.

В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной различают:

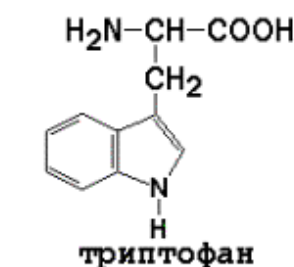
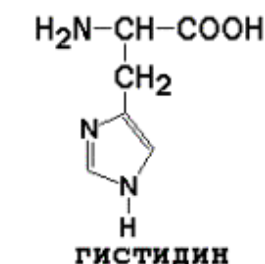
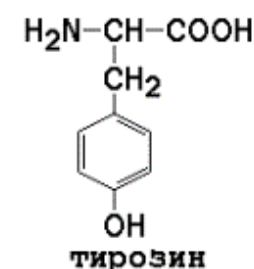
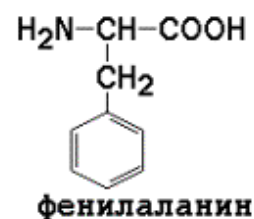
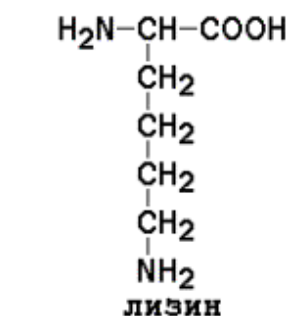
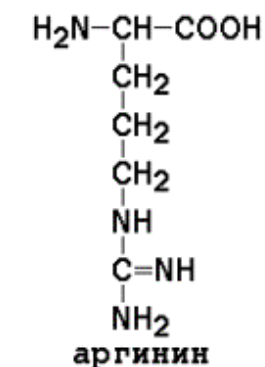
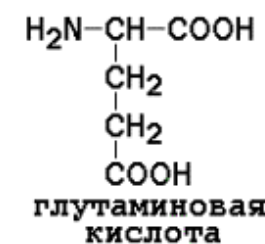
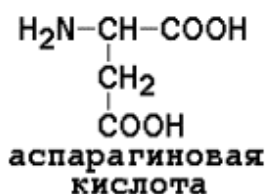
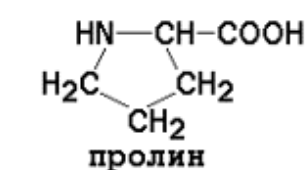
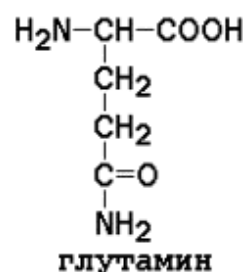
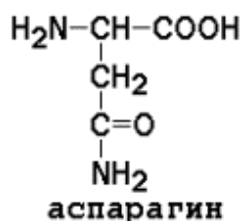
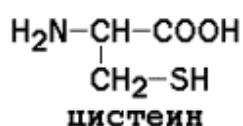
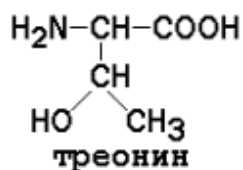
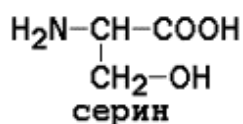
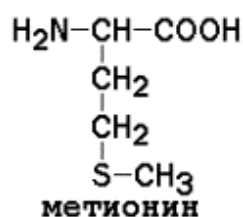
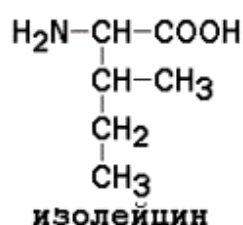
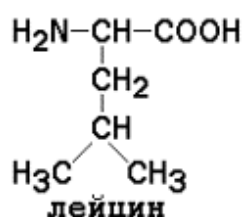
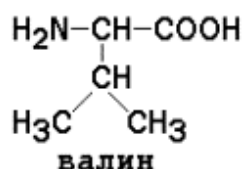
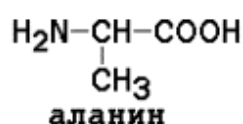
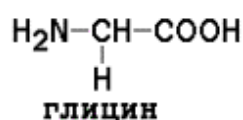


Углеводородный радикал в аминокислотах может быть алифатическим, ароматическим, гетероциклическим, предельным или непредельным. В состав аминокислоты могут дополнительно входить окси- или тиольные группы.

α -аминокислоты в подавляющем большинстве составляют молекулы белков.

По происхождению аминокислоты делят на природные и синтетические. По содержанию в белках аминокислоты бывают протеиногенные (26 α -аминокислот) и непротеиногенные (около 150 аминокислот).

Все α -аминокислоты, кроме глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, содержат асимметрический атом углерода (α -атом) и могут существовать в виде оптических изомеров (зеркальных антиподов). Все протеиногенные аминокислоты представляют собой L-формы:



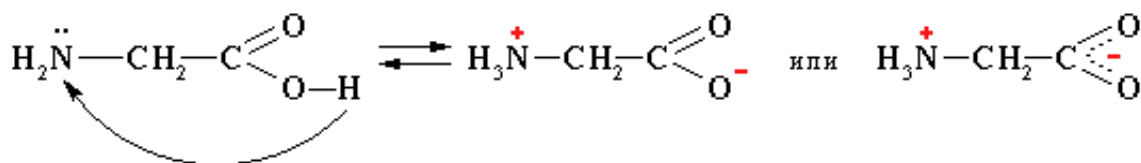
10 протеиногенных аминокислот не синтезируются в организме человека, они называются *незаменимые*. Для взрослого здорового человека это: валин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан и фенилаланин; для детей незаменимыми также являются аргинин и гистидин.

Физические свойства

По физическим свойствам аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислот и оснований. Все они кристаллические вещества, имеют достаточно высокие температуры плавления; многие имеют сладкий вкус.

Аминокислоты хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны.

Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе:

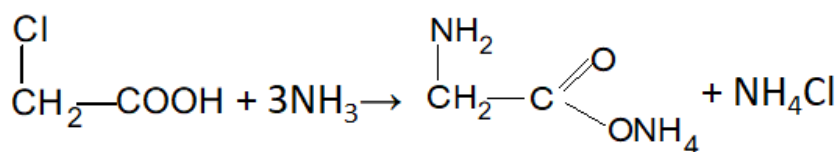


Способы получения аминокислот

1. *Гидролиз белков* под влиянием ферментов, кислот или щелочей. Получается смесь аминокислот – белковый гидролизат. Разделяют смесь методами ионнообменной или газожидкостной хроматографии, электрофореза.

2. *Действие аммиака на галогензамещенные кислот (аминирование)*

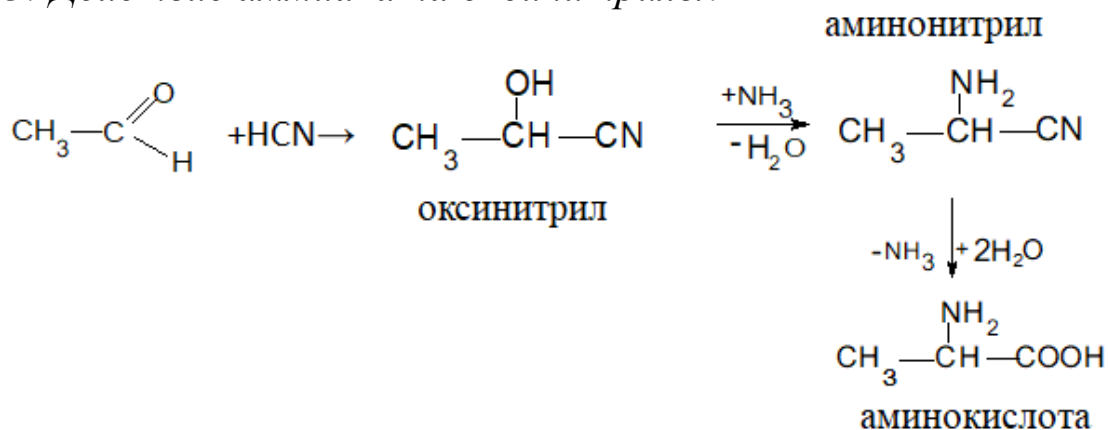
Аммиак может быть в виде водного или спиртового раствора.



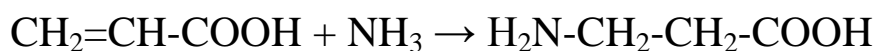
моноклоруксусная
кислота

аммониевая соль
аминоуксусной кислоты

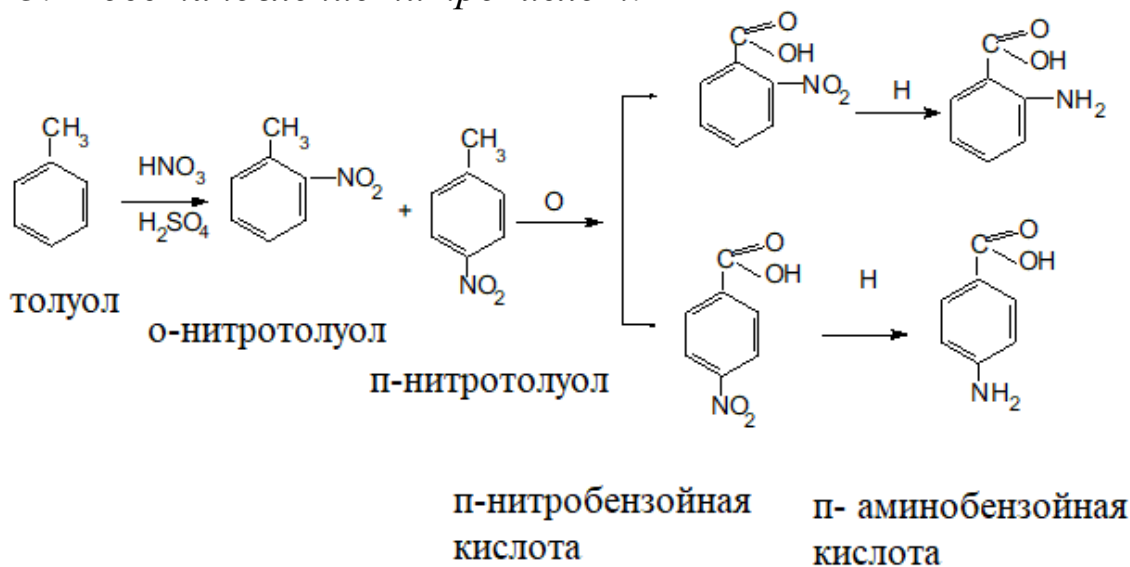
3. Действие аммиака на оксинитрилы:



4. Присоединение аммиака к α , β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот:



5. Восстановление нитрокислот:



6. Микробиологический синтез

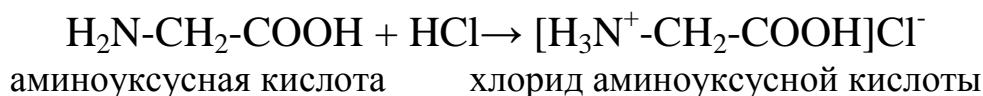
При помощи микроорганизмов получают лизин и глутаминовую кислоту.

Химические свойства аминокислот

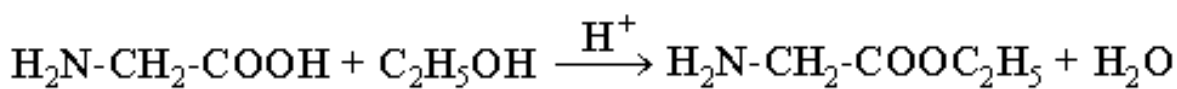
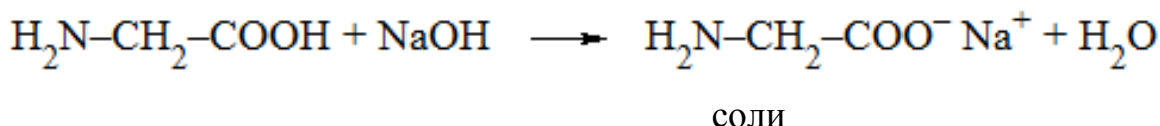
Кисотно-основные свойства

Аминокислоты проявляют амфотерный характер.

Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония (основные свойства):

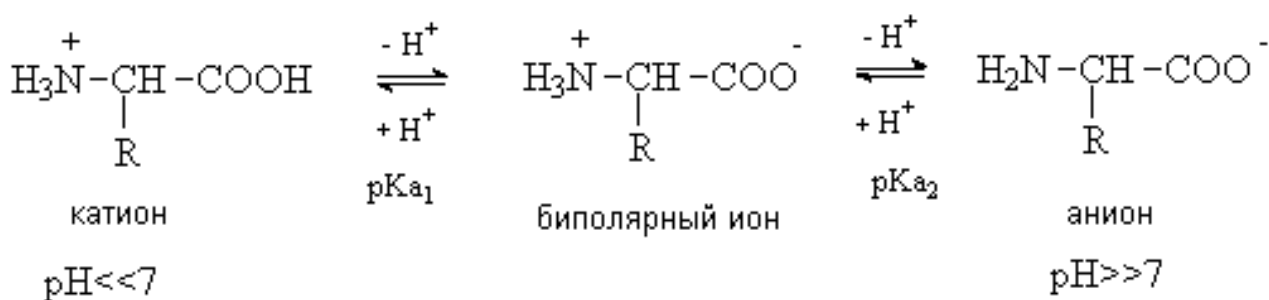


Как карбоновые кислоты они образуют функциональные производные:



сложные эфиры

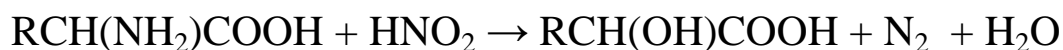
Форма существования аминокислот в водных растворах зависит от pH раствора. В кислых растворах аминокислоты присоединяют протон и существуют преимущественно в виде катионов. В щелочной среде биполярный ион отдает протон и превращается в анион. При некотором значении pH, строго определенном для каждой аминокислоты, она существует преимущественно в виде биполярного иона. Это значение pH называют *изоэлектрической точкой* (pI). В изоэлектрической точке аминокислота не имеет заряда и обладает наименьшей растворимостью в воде.



Реакции по аминогруппе

Дезаминирование

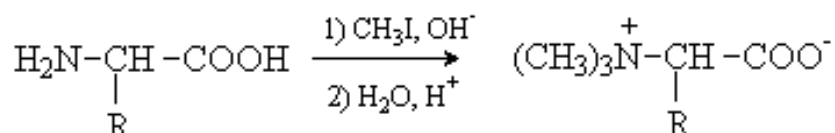
Аминокислоты содержат первичную аминогруппу и, подобно первичным аминам, взаимодействуют с азотистой кислотой с выделением азота. При этом происходит замещение аминогруппы на гидроксильную.



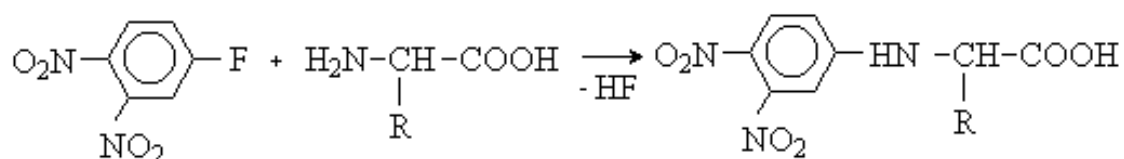
Реакция используется для количественного определения аминокислот по объему выделившегося азота.

Алкилирование и арилирование

При взаимодействии аминокислот с избытком алкилгалогенида происходит исчерпывающее алкилирование аминогруппы и образуются внутренние соли:

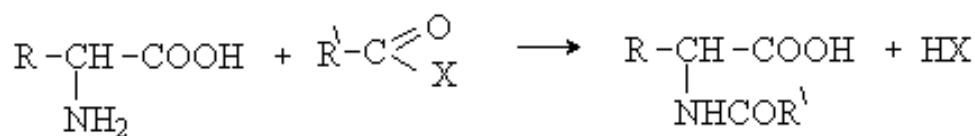


Аминокислоты арилируются 2,4-динитрофторбензолом (ДНФБ) в щелочной среде. Реакция используется для установления аминокислотной последовательности в пептидах, а так же для химического синтеза белка:



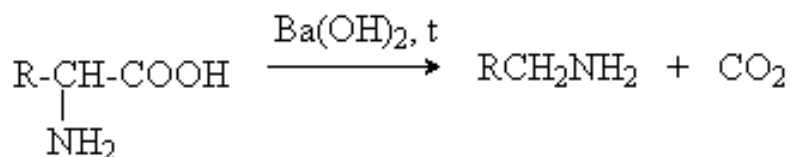
Ацилирование

Аминокислоты взаимодействуют с ангидридами и хлорангидридами кислот с образованием N-ацильных производных. Реакция используется для защиты аминогруппы в синтезе пептидов:



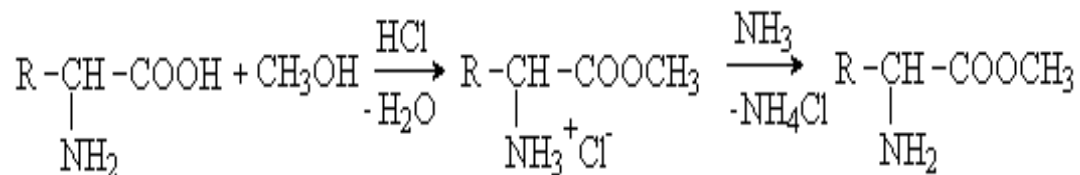
Реакции по карбоксильной группе

Декарбоксилирование. При сухой перегонке в присутствии гидроксида бария аминокислоты декарбоксилируются с образованием аминов:



Этерификация

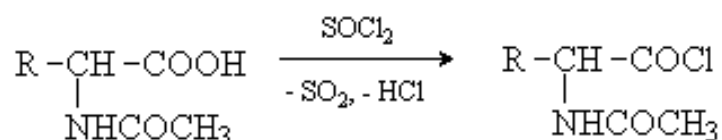
Аминокислоты взаимодействуют со спиртами в присутствии газообразного HCl как катализатора с образованием сложных эфиров:



В отличие от самих аминокислот, их сложные эфиры – легко летучие соединения и могут быть разделены путем перегонки или газожидкостной хроматографии, что используется для анализа и разделения смесей аминокислот, полученных при гидролизе белков.

Получение галогенангидридов и ангидридов

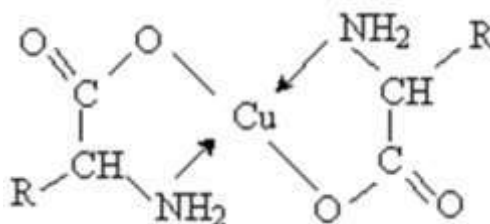
При действии на защищенные по аминогруппе аминокислоты галогенидов фосфора или серы образуются хлорангидриды:



Специфические реакции аминокислот

Комплексообразование

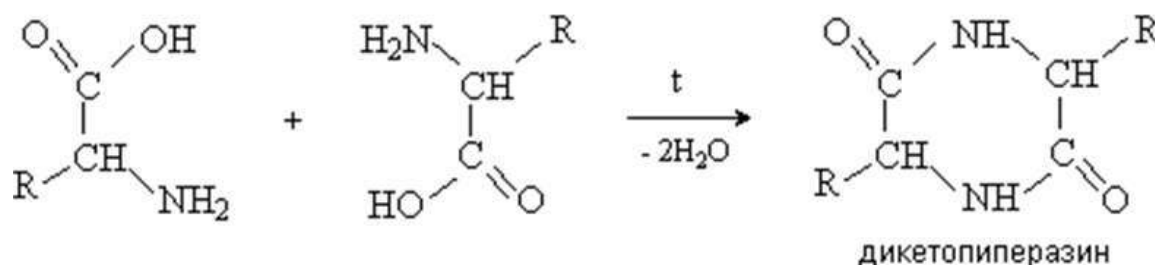
α -аминокислоты образуют прочные хелатные (циклические) комплексы с ионами переходных металлов (Cu, Ni, Co, Cr).



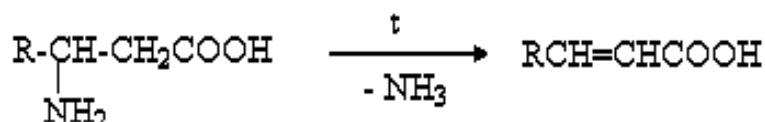
Отношение аминокислот к нагреванию

Превращения аминокислот при нагревании зависят от взаимного расположения карбоксильной и аминогруппы и определяются возможностью образования термодинамически стабильных 5-, 6-членных циклов.

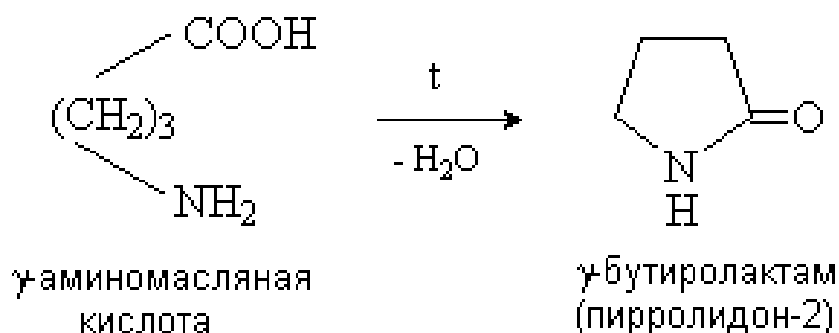
α -аминокислоты вступают в реакцию межмолекулярного самоацилирования. При этом образуются циклические амиды – дикетопиперазины.



β -аминокислоты при нагревании переходят в α, β -непредельные кислоты.

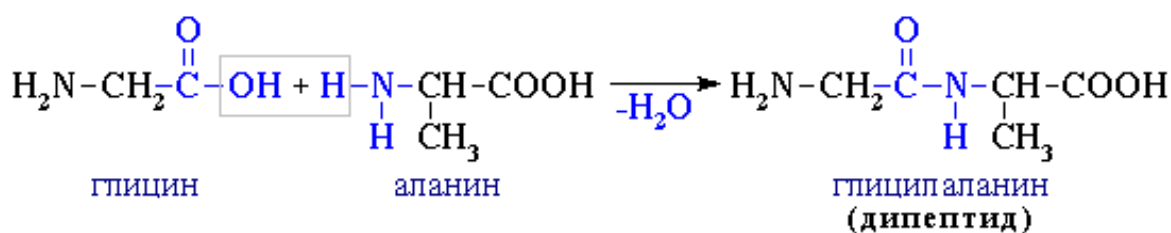


δ - и γ -аминокислоты претерпевают внутримолекулярное ацилирование с образованием циклических амидов – лактамов.

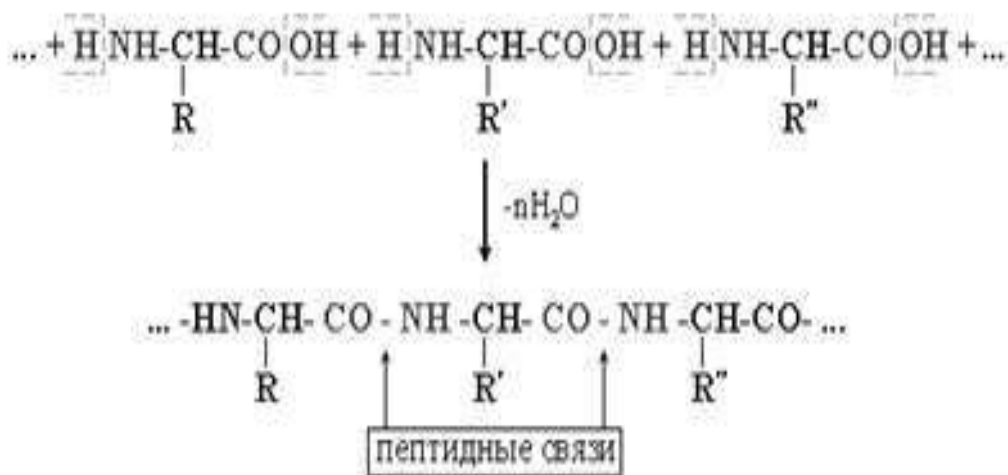


Образование пептидов

Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот приводит к образованию пептидов.



Химическая связь между аминокислотами в пептидах называется **пептидной**. При взаимодействии двух α -аминокислот образуется дипептид. Межмолекулярная реакция с участием трех α -аминокислот приводит к образованию трипептида и т. д.

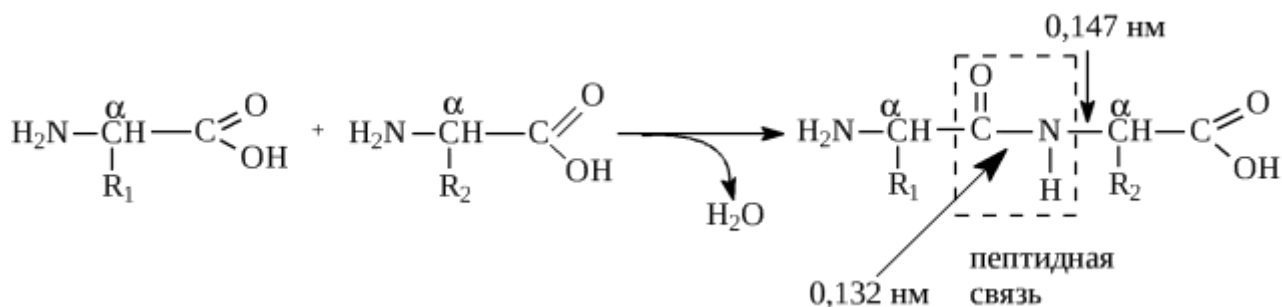


Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение аминокислотам.
2. Какие аминокислоты называются α -аминокислотами? Какое значение они имеют для живых организмов?
3. Сколько α -аминокислот входит в состав природного белка?
4. Какие α -аминокислоты называются незаменимыми?
5. Сколько незаменимых аминокислот входит в состав белков взрослого человека, ребенка, животных?
6. Какие химические свойства характерны для аминокислот?
7. Какими химическими связями соединяются остатки α -аминокислот в молекуле белка или пептида?

5. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Пептиды – продукт конденсации двух или более аминокислот, связанных пептидной связью. Пептидная связь возникает в результате взаимодействия α -аминогруппы ($-\text{NH}_2$) одной аминокислоты с α -карбоксильной группой ($-\text{COOH}$) другой:



Классификация пептидов

Количество аминокислот в пептиде может быть различным. Если молекула содержит до десяти аминокислотных остатков, то пептид называют олигопептид. Иногда в названии упоминается количество входящих в их состав аминокислот, например, дипептид, трипептид, пентапептид и др.

Полипептиды в своем составе содержат до пятидесяти аминокислот, при большем числе аминокислот полипептид считается белком. Однако это деление условно, некоторые молекулы, например, гормон глюкагон, содержащий лишь двадцать девять аминокислот, называют белковым гормоном.

По качественному составу различают:

- гомомерные пептиды – соединения, состоящие только из аминокислотных остатков;
- гетеромерные пептиды – вещества, в состав которых входят также небелковые компоненты.
- гомодетные – пептиды, аминокислотные остатки которых соединены только пептидными связями;
- гетеродетные пептиды – те соединения, в которых, помимо пептидных связей, встречаются еще и дисульфидные, эфирные и тиоэфирные связи.

Цепочка повторяющихся атомов называется пептидным остовом: $(-\text{NH}-\text{CH}-\text{OC}-)$. N-концевой аминокислотный остаток имеет свободную α -аминогруппу, в то время как у C-концевого аминокислотного остатка свободной является α -карбоксильная группа.

Пептиды различают не только по аминокислотному составу, но и по количеству, а также расположению и соединению аминокислотных остатков в полипептидную цепочку. Пример:

Пролил-Серил-Валил-Тирозил-Триптофанил-Лизин
Серил-Пролил-Лизил-Тирозил-Триптофанил-Валин

Несмотря на одинаковый количественный и качественный состав, эти пептиды имеют совершенно разные свойства.

Структуру пептидов записывают в сокращенном виде. Например, пептидный гормон вазопрессин состоит из 9 аминокислот: Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg -Gly.

Называют пептиды начиная с N-конца, аминокислоты, у которых связана карбоксильная группа, имеют суффикс -ил, C-концевая аминокислота имеет суффикс -ин. Вазопрессин называется цистеинилтирозилфенилаланилглициласпарагилцистеинилпролиларгенилглицин.

Химические свойства пептидов

Основным свойством пептидов является их способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное разрушение цепи, после чего образуются пептиды более короткого строения. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Гидролиз может быть кислотным и щелочным, а также может протекать под действием ферментов. В кислой и щелочной среде образуются соли аминокислот, а ферментативный процесс протекает селективно, так как можно расщепить конкретные фрагменты цепи пептида.

Многие пептиды проявляют свою биологическую активность. Простейший пептид – глутатион, который относится к классу гормонов. Он построен из остатков глицина, цистеина и глутаминовой кислоты – γ -глутамилцистеинилглицин.

Белки

Соединения, содержащие более пятидесяти аминокислотных остатков, обычно называются белками.

Размер белка может измеряться в числе аминокислотных остатков. Так, например, белки дрожжей, в среднем, состоят из 466 аминокислотных остатков, титин камбаловидной мышцы человека состоит из 38138 аминокислот.

Выделяют 4 уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

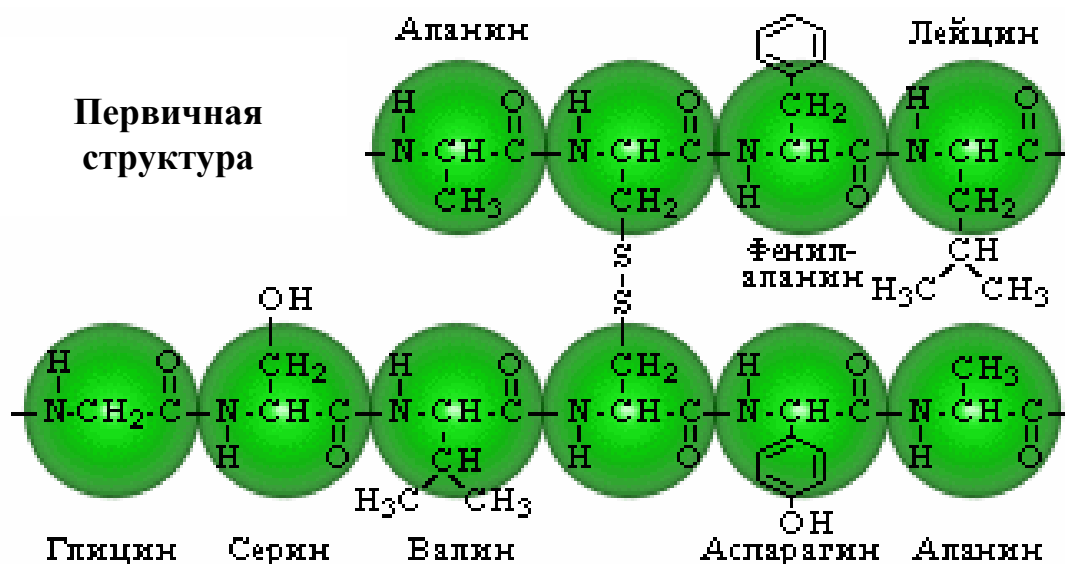


Рисунок 15 – Первичная структура белка

Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N-H и C=O. Одна из моделей вторичной структуры α -спираль (А). Другая модель – β -форма (складчатый лист), в которой преобладают межцепные (межмолекулярные) Н-связи (Б).

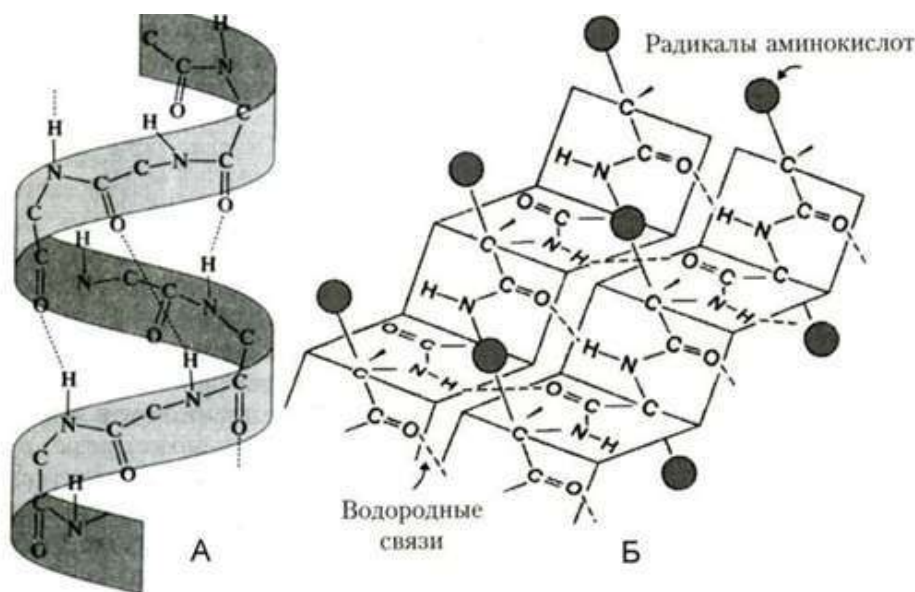


Рисунок 16 – Вторичная структура белка

Третичная структура – форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков -S-S-, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.

Четвертичная структура – агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей. Не все белки имеют четвертичную структуру. Примером белкового комплекса служит молекула гемоглобина, состоящая из небелковой части – гема (порфиринового ядра, содержащего ион железа) и белка глобина, образованного четырьмя протомерами (α_1 , α_2 , β_1 и β_2).

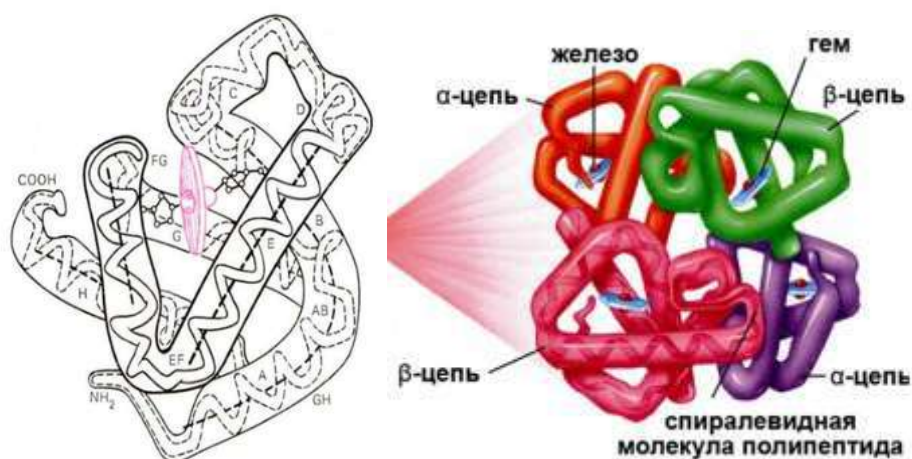
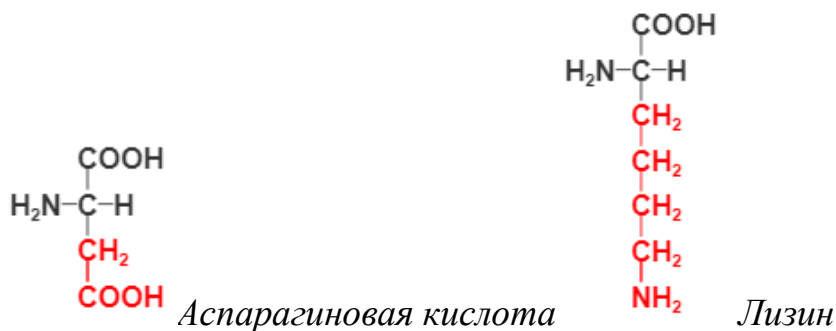


Рисунок 17 – Третичная и четвертичная структура белка

Свойства белков

Белки являются амфотерными веществами, то есть в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства. В белках присутствуют несколько типов химических группировок, способных к ионизации в водном растворе: карбоксильные остатки боковых цепей кислых аминокислот или аминогруппы основных аминокислот:



Каждый белок характеризуется изоэлектрической точкой (pI) – кислотностью среды (pH), при которой суммарный электрический заряд молекул данного белка равен нулю и соответственно, они не перемещаются в электрическом поле (например, при электрофорезе).

В изоэлектрической точке гидратация и растворимость белка минимальны.

Величина pI зависит от соотношения кислых и основных аминокислотных остатков в молекуле. У белков, содержащих много кислых аминокислотных остатков, изоэлектрические точки лежат в кислой области (такие белки называют кислыми). У белков, содержащих больше основных остатков, pI больше 7 (основные белки).

Например: pI большинства белков тканей позвоночных лежит в пределах от 5,5 до 7,0. Пепсин – протеолитический фермент желудочного сока имеет изоэлектрическую точку около 1, а сальмин – белок молока лосося, $pI = 12$.

Классификация белков

Белки различаются по степени растворимости в воде.

- Водорастворимые белки называются **альбуминами**, к ним относятся, например, белки крови и молока.
- Нерастворимые белки – **склеропротеины**, например, кератин (белок, из которого состоят волосы, шерсть млекопитающих, перья птиц) и фиброин, который входит в состав шелка и паутины.

По типу строения белки разделяют:

- На фибриллярные белки, их структура обычно высокорегулярна и поддерживается, в основном, взаимодействиями между разными цепями. Они поддерживают структуру клеток и тканей. К фибриллярным белкам относят кератин и коллаген.
- Глобулярные белки, общая форма молекулы более или менее сферическая они водорастворимы.

Белки могут содержать остатки молекул других классов, к ним относят такие сложные белки, как:

- гликопротеины, содержат углеводные остатки. Большая часть внеклеточных белков, в частности, иммуноглобулины относятся к гликопротеинам;
- липопротеины, содержат липиды. Выполняют функцию транспорта липидов в крови;

- металлопротеиды, содержат ионы металлов (например, железосодержащие ферритин и трансферрин) и ферменты (например, цинксодержащая карбоангидраза и другие, содержащие в активных центрах ионы меди, марганца, железа и других металлов);
- нуклеопротеиды, содержащие нековалентно связанные ДНК или РНК. К нуклеопротеидам относится хроматин, из которого состоят хромосомы;
- фосфопротеины, содержат остатки фосфорной кислоты, фосфопротеином является казеин молока;
- хромопротеиды, содержат окрашенные группы различной химической природы. К ним относятся гемопроотеины (например, гемоглобин и цитохромы), хлорофиллы, флавопротеины.

Функции белков в организме

1. Каталитическая функция. Ферменты – это белки, обладающие специфическими каталитическими свойствами, то есть каждый фермент катализирует одну или несколько сходных реакций.

2. Структурная функция. Структурные белки придают форму клеткам и многим органоидам и участвуют в изменении формы клеток. Коллаген и эластин – основные компоненты межклеточного вещества соединительной ткани (например, хряща), а из другого структурного белка кератина состоят волосы, ногти, перья птиц и некоторые раковины.

3. Регуляторная функция. Многие процессы внутри клеток регулируются белковыми молекулами. Эти белки регулируют продвижение клетки по клеточному циклу, транскрипцию, трансляцию, активность других белков и многие другие процессы.

4. Транспортная функция. Растворимые белки, участвуют в транспорте малых молекул, Например, гемоглобин, который переносит кислород из легких к остальным тканям и углекислый газ от тканей к легким, а также подобные ему белки, найденные во всех царствах живых организмов. Некоторые мембранные белки участвуют в транспорте малых молекул через мембрану клетки, изменяя ее проницаемость. Мембранные транспортные белки принято подразделять на белки-каналы и белки-переносчики. Белки-каналы содержат внутренние заполненные водой поры, которые позволяют ионам или молекулам перемещаться через мембрану. Белки-переносчики связыва-

ют каждую переносимую молекулу или ион и могут осуществлять активный транспорт с использованием энергии АТФ.

5. Запасающая (резервная) функция. К таким белкам относятся резервные белки, которые запасаются в качестве источника энергии и вещества в семенах растений и яйцеклетках животных. Ряд других белков используется в организме в качестве источника аминокислот, которые в свою очередь являются предшественниками биологически активных веществ, регулирующих процессы метаболизма.

6. Рецепторная функция. Одна часть молекулы рецептора воспринимает сигнал, которым чаще всего служит химическое вещество, а в некоторых случаях – свет, механическое воздействие и другие стимулы. При воздействии сигнала на определенный участок молекулы – белок-рецептор – происходят ее конформационные изменения. В результате меняется конформация другой части молекулы, осуществляющей передачу сигнала на другие клеточные компоненты

7. Моторная (двигательная) функция. Целый класс моторных белков обеспечивает движения организма, например, сокращение мышц, перемещение клеток внутри организма (например, лейкоцитов), движение ресничек и жгутиков, а также активный и направленный внутриклеточный транспорт.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение пептидов. В чем отличие пептидов от белков?
2. Чем определяется изомерия пептидов?
3. Как называется химическая связь, посредством которой соединяются молекулы аминокислот в пептидах и белках?
4. Дайте определение первичной структуры белка.
5. Какой тип структуры молекулы характерен для сложных глобулярных белков (гемоглобин крови, миоглобин мышц, хлорофилл)?
6. Что такое «изоэлектрическая точка» белка?
7. На какие классы подразделяют белки по строению молекулы?
8. На какие классы подразделяют сложные белки? По какому принципу?

6. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения – это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых, кроме атомов углерода, участвуют атомы других элементов (гетероатомы). Наибольшее значение имеют гетероциклы, содержащие атомы кислорода, азота и серы.

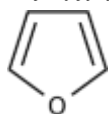
Классификация

Гетероциклические соединения классифицируют:

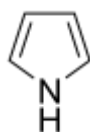
- по числу атомов в гетероциклической системе;
- типу гетероатомов в гетероцикле;
- числу гетероатомов в цикле;
- числу циклов в отдельной молекуле;
- степени насыщенности гетероцикла.

Например:

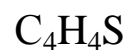
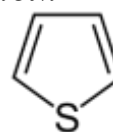
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом



Фуран

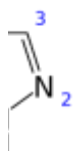


Пиррол

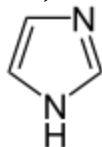


Тиофен

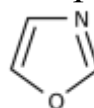
Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами



Пиразол



Имидазол

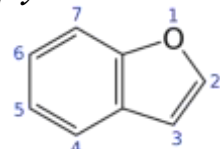


Оксазол

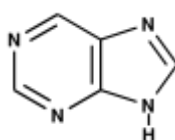


Тиазол

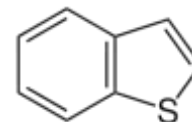
Двухчленные гетероциклы



Бензфуран



Бензпирол (индол)

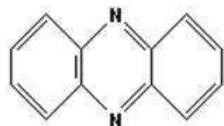


Бензтиофен

Шестичленные гетероциклы



Пиридин



Феназин

Пиримидин



Пиперидин

Пиран



Диоксан

Физические свойства

Большинство гетероциклических соединений- бесцветные жидкости, ограниченно растворимые в воде, со специфическим запахом.

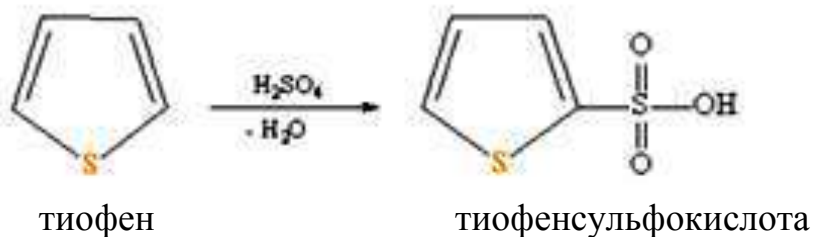
Кристаллическими веществами являются имидазол, бензпирол, бензтиофен, пиримидин, феназин.

Химические свойства

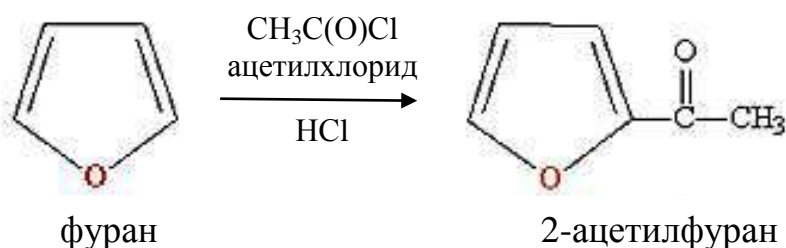
Пяти- и шестичленные ненасыщенные гетероциклические соединения, а также их производные обладают **ароматичностью**, поэтому их химическое поведение напоминает свойства ароматических соединений (производных бензола).

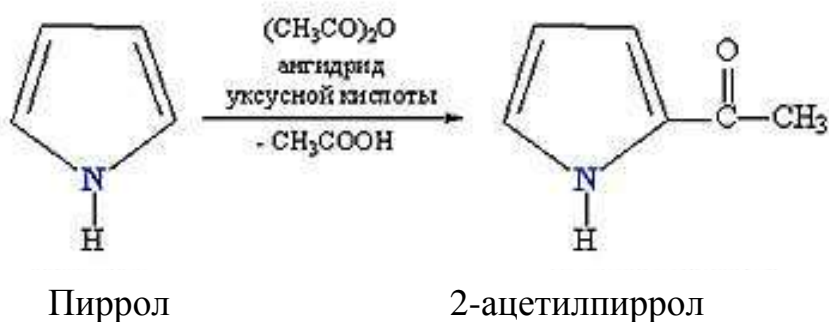
При различных превращениях циклический фрагмент сравнительно устойчив, а атомы водорода при углеродных атомах кольца, как у бензола, могут замещаться разнообразными группами.

Сульфирование



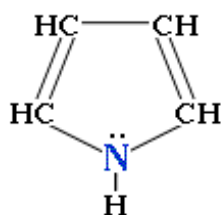
Ацилирование



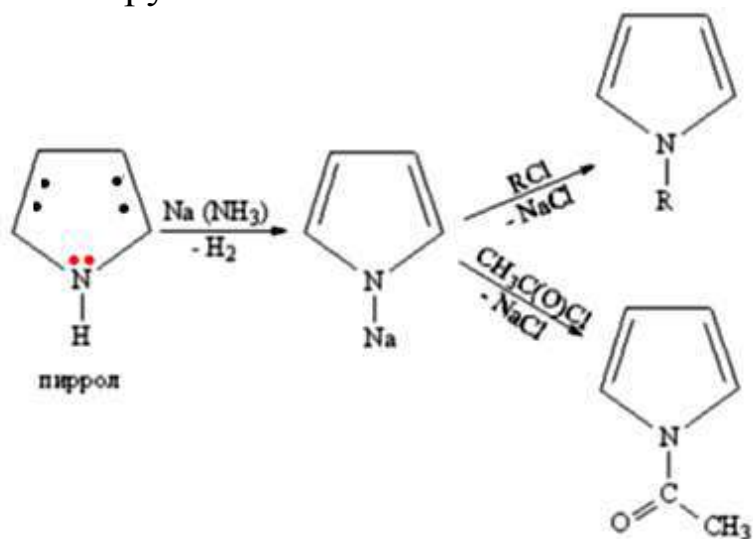


При сульфировании, нитровании, ацилировании атомы водорода замещаются соответствующими группами, а цикл сохраняется неизменным. Устойчивость циклических фрагментов в таких соединениях ниже, чем у бензольного цикла, поэтому все реакции замещения проводят в более мягких условиях.

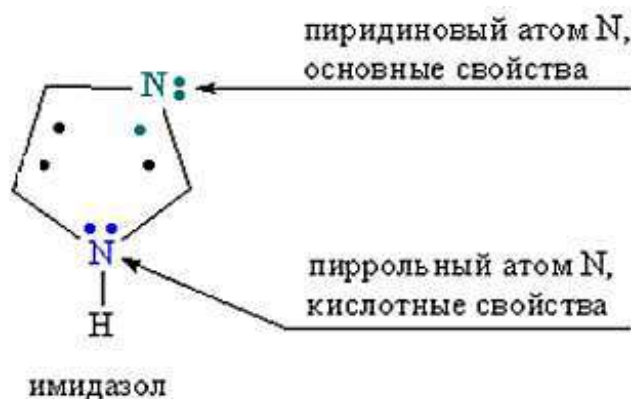
У пятичленных N-содержащих гетероциклов (пиррол) неподеленная электронная пара азота вовлечена в образование шестиэлектронной ароматической системы и не может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи:



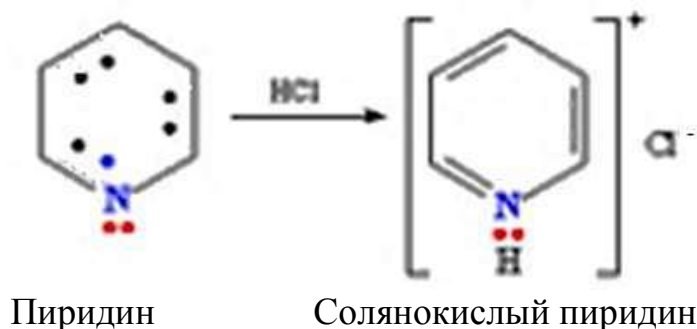
Пиррол проявляет кислотные свойства. N-H: водород может замещаться металлом. Такие металлопроизводные являются удобными промежуточными соединениями для присоединения к азоту алкильных или ацетильных групп:



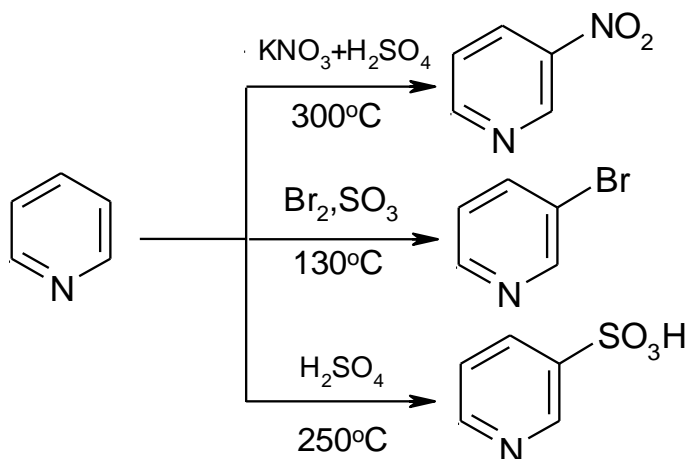
Пятичленный гетероцикл **имидазол**, содержащий два атома N, также представляет собой ароматическое соединение и обладает одновременно и кислотными и основными свойствами. Атом N в группировке N-H может реагировать как кислота, аналогично пирролу, второй атом N по свойствам напоминает такой же атом в пиридине, для него характерны основные свойства:



Атом азота в **пиридине** и его производных может быть донором электронов при образовании донорно-акцепторной связи, т. е. проявляет свойства основания:

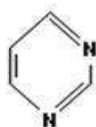
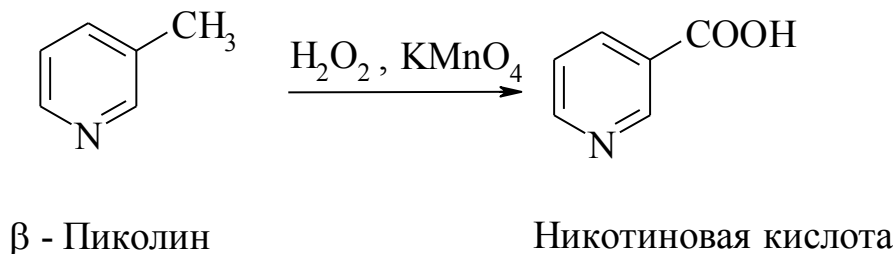


Реакции электрофильного замещения в пиридине идут по метоположению:



Окисление пиридина и его гомологов:

Цикл пиридина устойчив к действию окислителей. При окислении метилпиридинов водным раствором KMnO_4 образуются пиридин-карбоновые кислоты:



Пиримидин проявляет свойства слабого двухкислотного основания, так как атомы азота могут присоединять протоны за счет донорно-акцепторной связи, приобретая при этом положительный заряд.

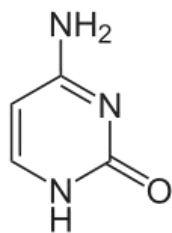
Ароматическая система пиримидина включает 6 π -электронов и подобна ароматической системе пиридина: каждый атом цикла, в том числе и оба атома азота, подают в ароматический секстет один π -электрон.

Химические свойства пиримидина подобны свойствам пиридина. Пиримидин является более слабым основанием, чем пиридин, за счет электроноакцепторного влияния второго атома азота. Снижение, по сравнению с пиридином, электронной плотности на атомах углерода кольца приводит к инертности пиримидина по отношению к электрофильным реагентам и окислителям. Так, пиримидин не нитруется и не сульфуруется, однако в виде соли бромруется в положение 5. Электрофильное замещение становится возможным только при наличии электронодонорных заместителей.

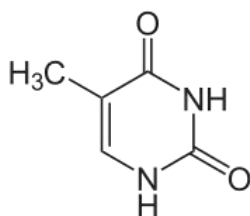
Под действием алкилирующих агентов (алкилгалогениды, борфторид триэтилоксония) пиримидин образует четвертичные N-пиридиновые соли, при действии перекиси водорода и надкислот образует N-оксид.

Реакции нуклеофильного замещения и восстановления в ядре пиримидина, напротив, протекают легче, чем в пиридине.

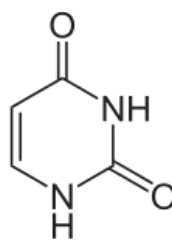
Производные пиримидина – **пиримидиновые основания** входят в состав молекул нуклеиновых кислот:



Цитозин

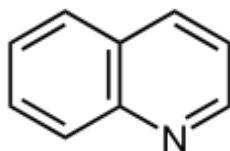


Тимин



Урацил

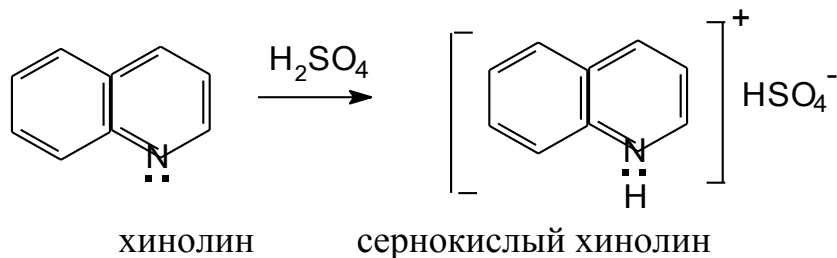
Хинолин



Бесцветная жидкость с запахом пиридина, во влажном воздухе на свету желтеет. Хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, малорастворим в воде. Высококипящий слабоосновный растворитель для S, P, As₂O₃ и других веществ.

Производные хинолина – основа производства многих лекарственных препаратов. Ядро хинолина входит в состав хинолиновых алкалоидов.

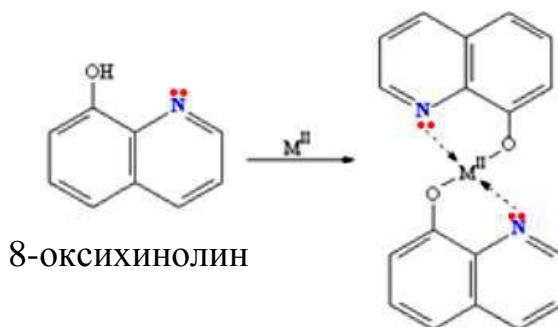
Проявляет основные свойства:



хинолин

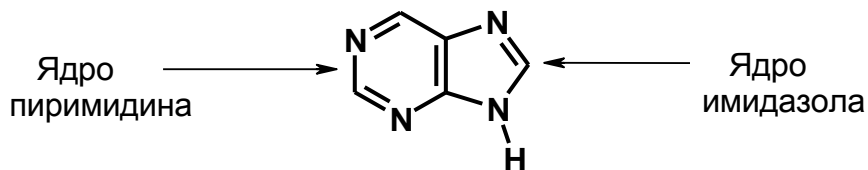
сернокислый хинолин

Наиболее ярко свойства основания проявляются у 8-оксихинолина. Это соединение прочно связывает ионы металлов (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺), образуя 2 обычные химические связи атома металла с двумя атомами кислорода, и две донорно-акцепторных связи с атомами азота:



8-оксихинолин

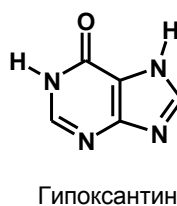
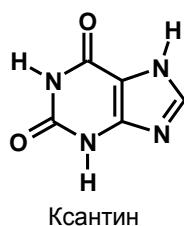
Пурин



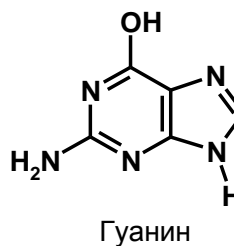
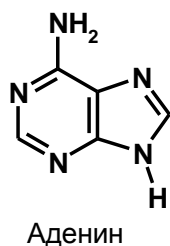
Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, горячем этаноле и бензоле, плохо растворимы в диэтиловом эфире, ацетоне и хлороформе. Пурин проявляет амфотерные свойства, образуя соли с сильными минеральными кислотами и металлами – замещается водород имидазольного цикла.

Наиболее важны гидроксипурины и аминопурины, принимающие активное участие в процессах жизнедеятельности организмов.

Гидроксипурины образуются в организме при метаболизме нуклеиновых кислот:



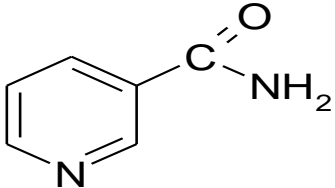
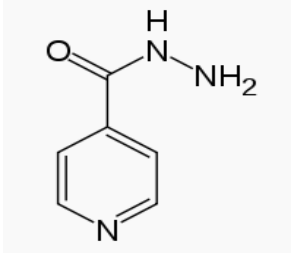
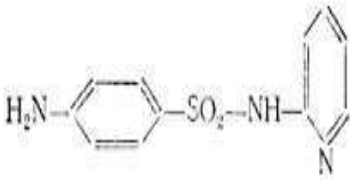
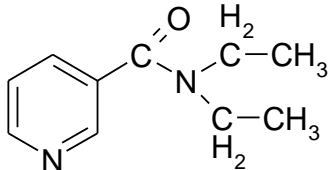
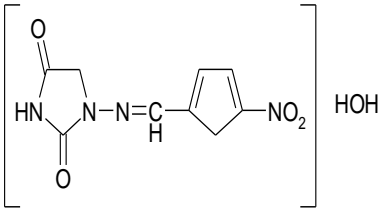
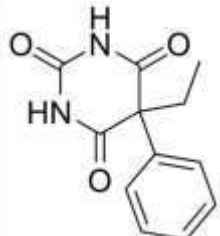
Аминопурины входят в состав нуклеиновых кислот:



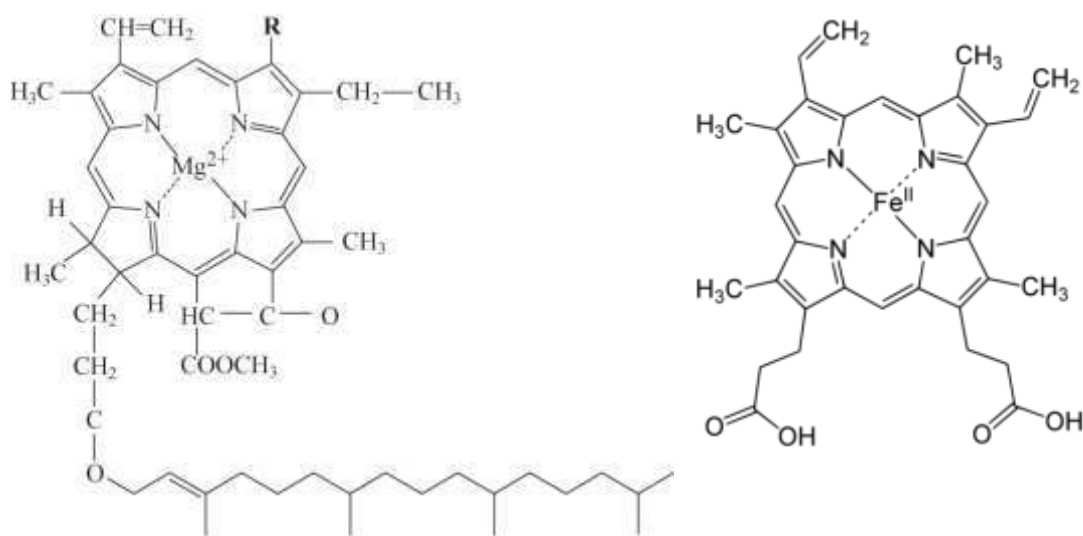
Гетероциклические соединения широко распространены в природе, входят в состав витаминов, алкалоидов, пигментов, некоторых аминокислот, красителей, антибиотиков и других веществ. Пуриновые и пиримидиновые основания входят в состав нуклеиновых кислот.

Среди наиболее используемых лекарственных препаратов свыше 60 % составляют гетероциклические соединения (табл. 15).

Таблица 15 – Примеры гетероциклических соединений
и их применения

Формула	Название	Применение
	Амид никотиновой кислоты (витамин РР или В ₃)	Применяется в качестве противоаллергического средства
	Гидразид пиридин-4-карбоновой кислоты (изониазид или тубазид)	Противотуберкулезное средство
	Сульфидин	Сульфамидный препарат
	Диэтиламид никотиновой кислоты (кордиамин)	Эффективный стимулятор центральной нервной системы
	Фурадонин	Противомикробное средство
	Фенобарбитал	Снотворные и противосудорожные средства

Пиррольные кольца входят в состав хлорофилла и гемоглобина:



хлорофиллгем

Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называют гетероциклическими?
2. Какой принцип лежит в основе их классификации?
3. Почему пяти- и шестичленные гетероциклические соединения относятся к ароматическим? Какой тип реакций для них характерен?
4. Назовите вещества, образующиеся при бромировании фурана? Сульфировании тиафена?
5. Почему производные гетероциклов пиримидина называют «пиримидиновые основания»?
6. Назовите пиримидиновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот.
7. Назовите пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот.
8. Образование мочевой кислоты в организме человека служит признаком нарушения белкового обмена. Мочевая кислота образует водорастворимые соли – ураты, которые вызывают сильные болевые ощущения при заболевании подагрой. Из какого гетероцикла образуется мочевая кислота?

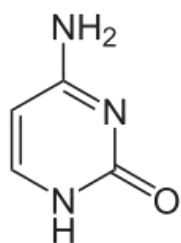
7. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты – биологические полимерные молекулы, хранящие всю информацию об отдельном живом организме, определяющие его рост и развитие, а также наследственные признаки, передаваемые следующему поколению. Нуклеиновые кислоты есть в ядрах клеток всех растительных и животных организмов, что определило их название (лат. *nucleus* – ядро).

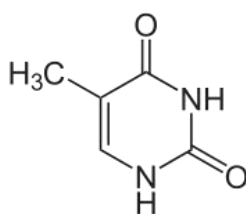
Нуклеиновые кислоты – полимерные молекулы, состоящие из повторяющихся блоков, нуклеотидов.

Каждый нуклеотид состоит из азотистого основания, моносахарида и фосфатной группы.

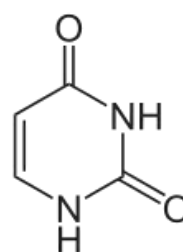
В состав нуклеотидов входят три пиримидиновых основания:



Цитозин

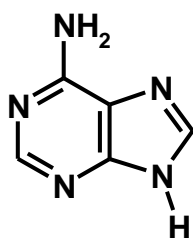


Тимин

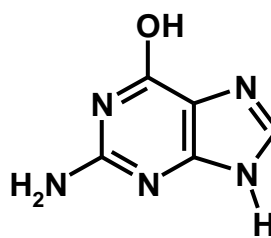


Урацил

И два пуриновых основания:

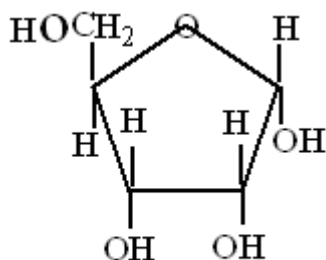


Аденин

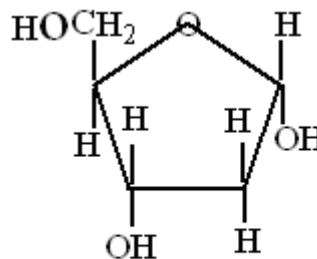


Гуанин

Углеводы, входящие в состав нуклеиновых кислот, β -рибоза и β - дезоксирибоза:

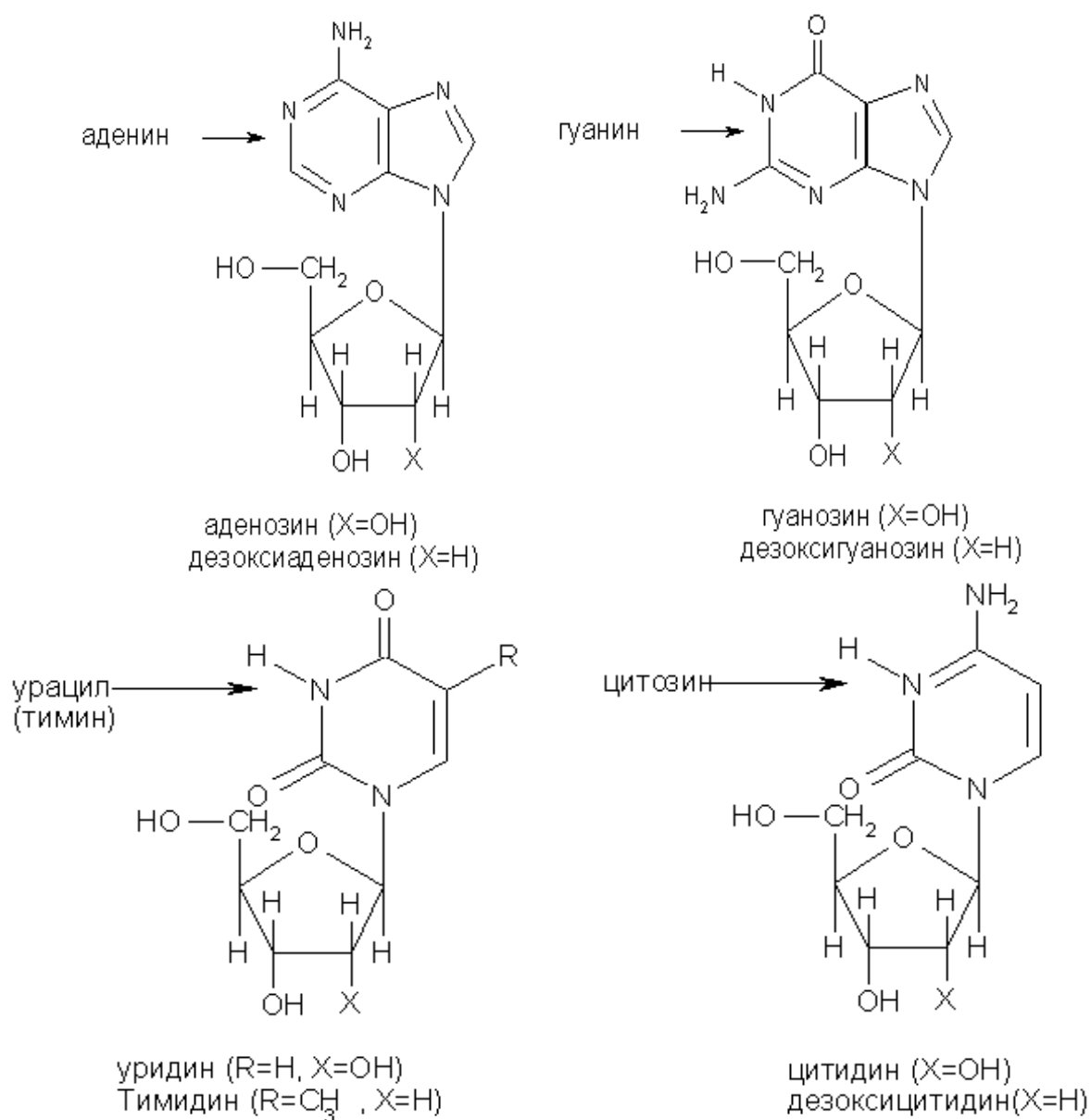


Рибоза

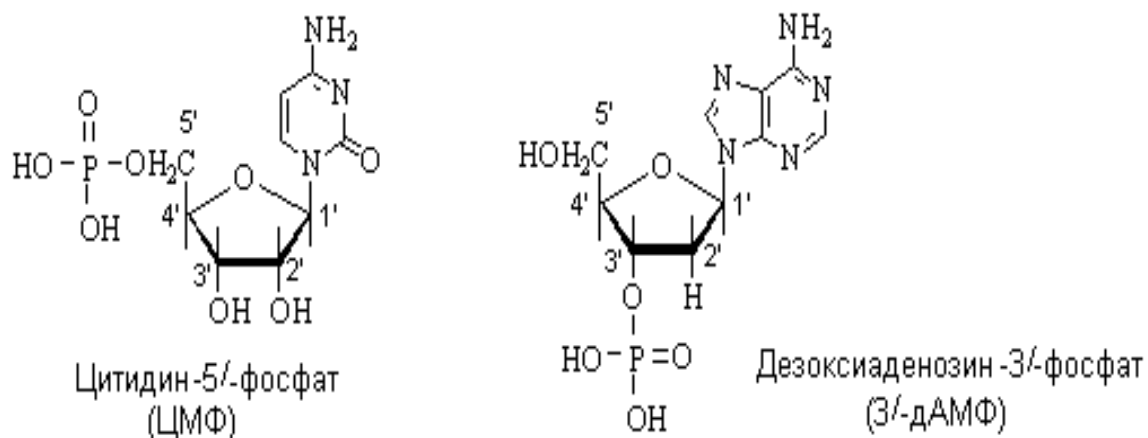


Дезоксирибоза

Углевод и азотистое основание соединяются, образуя нуклеозид:

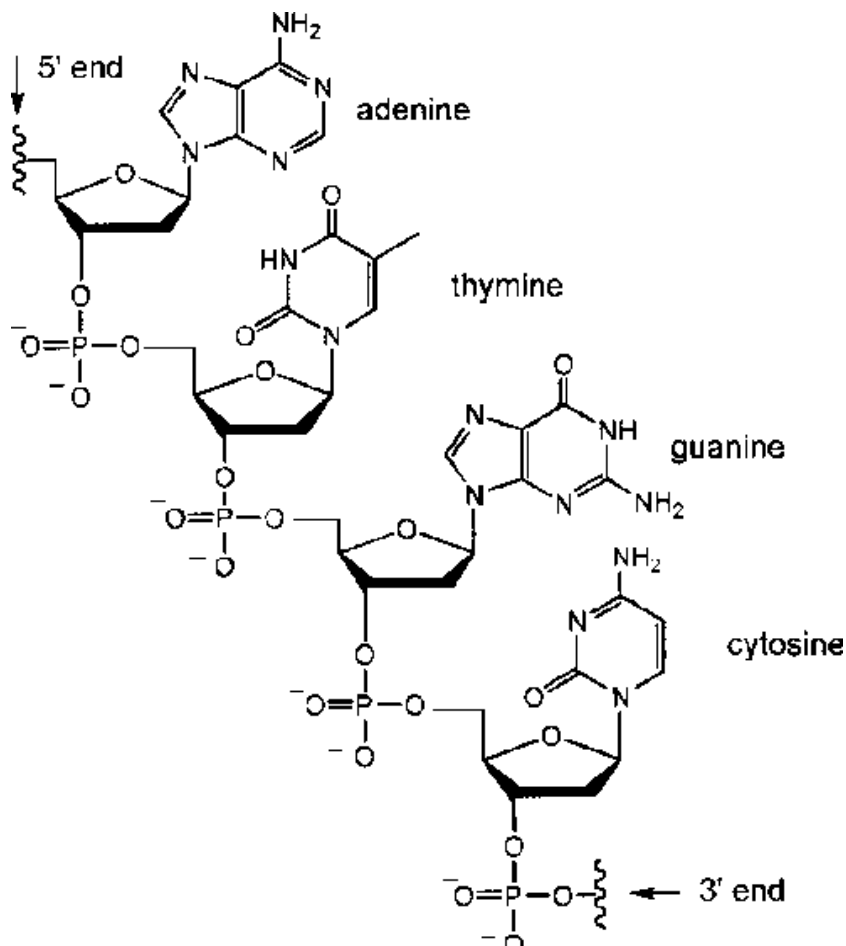


Нуклеозид с фосфорной кислотой образует нуклеотид:



Связи между нуклеотидами в цепи образуются за счет гидроксильной группы углевода и фосфатной группы. Эта связь называется фосфодиэфирной.

Термин «кислота» в названии этих соединений употреблен, потому, что одна из кислотных групп ОН фосфорной кислоты остается незамещенной, что придает всему соединению слабокислый характер.



Нуклеиновые кислоты представлены двумя типами молекул: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК). Нуклеотиды ДНК образованы дезоксирибозой с азотистыми основаниями: тимин (Т), аденин (А), цитозин (Ц) и гуанин (Г). В нуклеотидах РНК содержится рибоза и вместо тимина – урацил (У).

В подавляющем большинстве случаев (кроме некоторых вирусов, содержащих одноцепочечную ДНК) макромолекула ДНК состоит из двух цепей, ориентированных азотистыми основаниями друг к другу. Азотистые основания одной из цепей соединены с азотистыми основаниями другой цепи водородными связями согласно принципу комплементарности: аденин соединяется только с тимин, гуанин – только с цитозин. Эта двухцепочечная молекула спирализована.

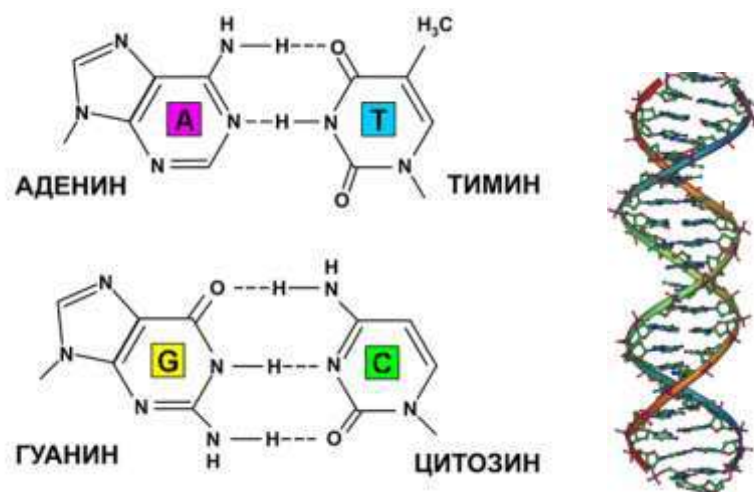


Рисунок 18 – Строение ДНК

Расшифровка структуры ДНК (1953 г.) стала одним из поворотных моментов в истории биологии. За выдающийся вклад в это открытие Фрэнсису Крику, Джеймсу Уотсону, Морису Уилкинсу была присуждена Нобелевская премия по физиологии и медицине 1962 г.

ДНК была открыта Иоганном Фридрихом Мишером в 1869 г. Вначале новое вещество получило название нуклеин, а позже, когда Мишер определил, что это вещество обладает кислотными свойствами, оно получило название нуклеиновая кислота

Биологическая функция новооткрытого вещества была неясна, и долгое время ДНК считалась запасником фосфора в организме. Постепенно было доказано, что именно ДНК, а не белки, как считалось раньше, является носителем генетической информации.

Молекула ДНК хранит биологическую информацию в виде генетического кода, состоящего из последовательности нуклеотидов. ДНК содержит информацию о структуре различных видов РНК и белков.

Так же, как ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота), РНК состоит из длинной цепи, в которой каждое звено называется нуклеотидом. Последовательность нуклеотидов позволяет РНК кодировать генетическую информацию. Все клеточные организмы используют РНК для программирования синтеза белков.

Клеточные РНК образуются в ходе процесса, называемого транскрипцией, т. е. синтеза РНК на матрице ДНК, осуществляемого специальными ферментами – РНК-полимеразами. Затем матричные РНК (мРНК) принимают участие в процессе, называемом трансляцией. Трансляция – это синтез белка на матрице РНК при участии рибо-

сом. Другие РНК после транскрипции подвергаются химическим модификациям, и после образования вторичной и третичной структур выполняют функции, зависящие от типа РНК.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называют нуклеиновыми кислотами? Приведите классификацию нуклеиновых кислот.
2. Назовите виды РНК и их биологические функции.
3. Назовите биологические функции ДНК. Что такое ген?
4. Какие азотистые основания входят только в РНК? Только в ДНК?
5. Какие соединения называются нуклеозидами, а какие – нуклеотидами? Назовите нуклеотиды, входящие в состав ДНК и в состав РНК.
6. Какой тип химической связи соединяет нуклеотиды в полинуклеотидные цепи?

8. ПОЛИМЕРЫ

Органическими полимерами называются высокомолекулярные соединения (ВМС), состоящие из многократно повторяющихся структурных единиц – мономеров (звеньев).

К высокомолекулярным соединениям относится обширный класс веществ, основным признаком которых является высокая молекулярная масса (от 10000 до нескольких миллионов) и, следовательно, большой размер молекул.

От величины и формы молекул соединений зависят прочность, гибкость, эластичность, устойчивость к многократным деформациям изделий.

Классификация ВМС

Все высокомолекулярные соединения по происхождению можно разделить:

- на природные: натуральный каучук, естественные смолы, целлюлоза, белки, крахмал, камеди;
- искусственные: искусственные смолы, пластические массы, производные целлюлозы, синтетические каучуки.

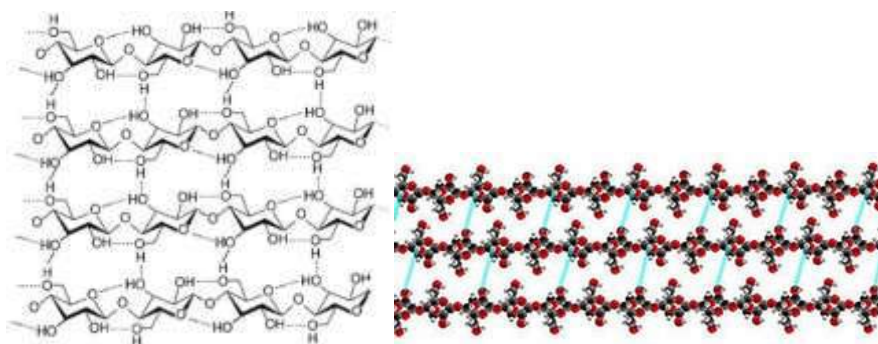
По геометрии структуры ВСМ бывают:

1. *Линейные* – полимеры, макромолекулы которых существуют в виде длинных неразветвленных цепей:

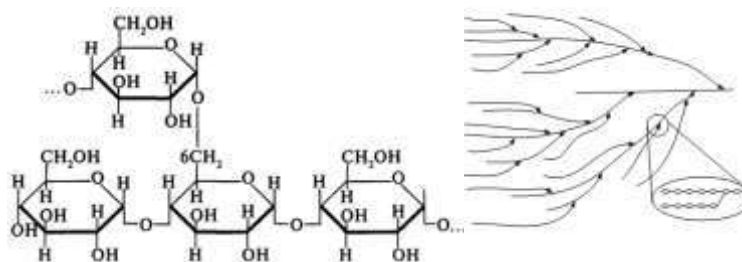


где М – мономерная единица

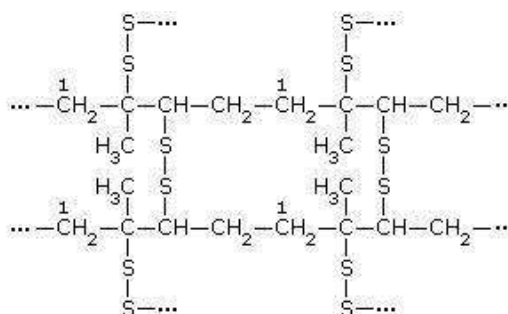
Такой тип строения макромолекул имеют многие высокомолекулярные органические соединения, в которых основной связующей единицей является четырехвалентный атом углерода. Например, целлюлоза:



2. *Разветвленные* – макромолекулы имеют форму линейной цепи с ответвлениями (например, амилопектин)



3. *Сетчатые* – трехмерные сетки, образованные отрезками высокомолекулярных соединений цепного строения



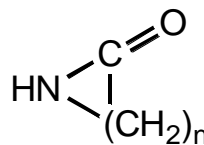
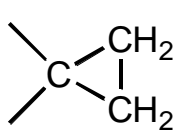
(вулканизированный каучук)

Образование полимеров

Полимеры образуются в результате реакций полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – это процесс, при котором из n молекул вещества (мономера) образуется новое высокомолекулярное соединение (полимер) с молекулярным весом в n раз больше, чем мономер $(M)_n$.

Полимеризации подвергаются вещества, содержащие в молекуле кратные связи: $C = C$, $C = O$, $C = N$, $C \equiv C$, или циклические фрагменты:



Процесс полимеризации происходит с разрывом кратной связи или с раскрытием цикла. В циклах разрываются наименее прочные (наиболее поляризованные связи).

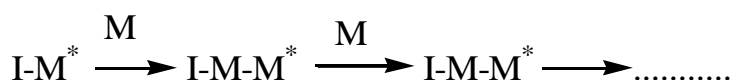
В зависимости от характера соединения, обуславливающего рост цепи, различают *свободнорадикальный* и *ионный (катионный и анионный)* механизм полимеризации.

Свободнорадикальный механизм образования полимера включает 3 стадии:

1. Иницирование мономера – присоединение к молекуле мономера M активной частицы – свободного радикала или иона I^* :

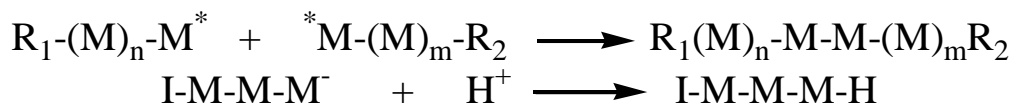


2. Рост цепи, т. е. последовательное присоединение молекул мономера к активной частице:



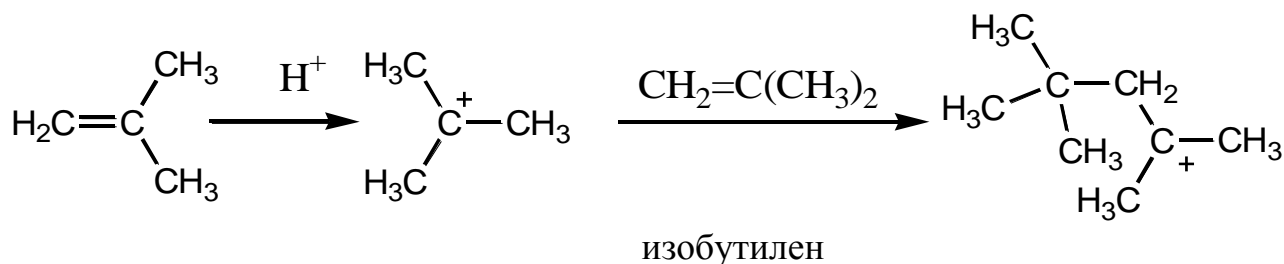
3. Обрыв цепи. Происходит за счет соединения двух растущих частиц, несущих неспаренный электрон или соединение растущей

цепи с заряженным концевым атомом, с ионом противоположного знака:



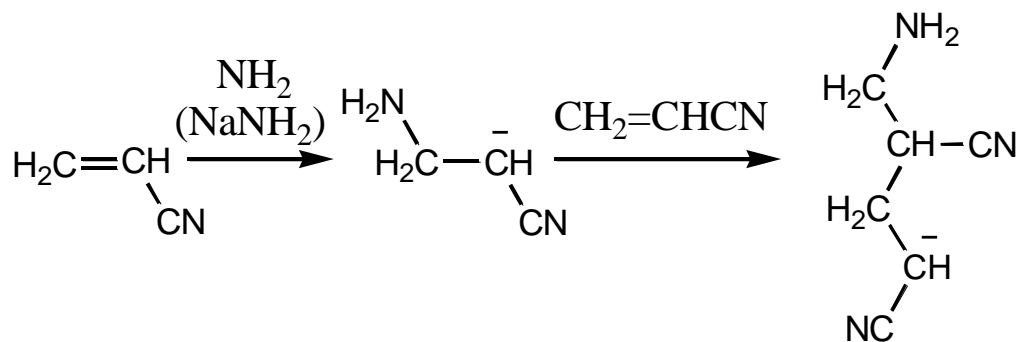
Катионная полимеризация

Инициаторы катионного типа применяются в том случае, если в мономере есть электронодонорные группы, которые поляризуют кратную связь, образуя частичный отрицательный заряд на атоме углерода, то есть способствует электрофильному присоединению с образованием карбокатиона. Примером может служить полимеризация изобутилена в присутствии серной кислоты:



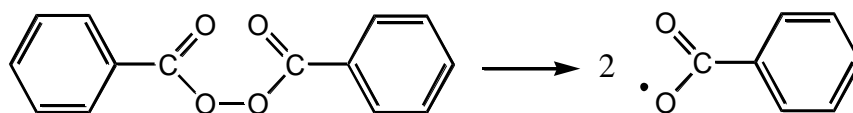
Анионная полимеризация

Анионные инициаторы применяются для мономеров, в молекулах которых имеются электроноакцепторные группы, создающие частичный положительный заряд на атоме углерода при двойной связи и способствующие нуклеофильному присоединению аниона к этому атому. Так протекает полимеризация акрилонитрила в присутствии амида натрия:

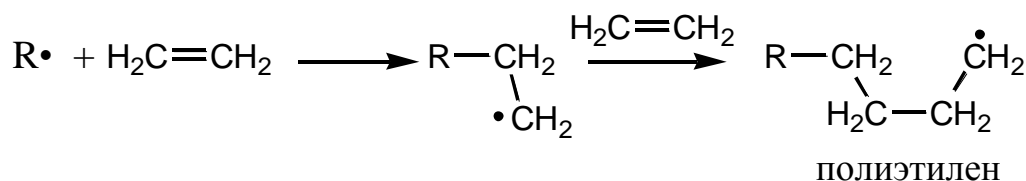


Радикальная полимеризация

Инициаторами полимеризации служат свободные радикалы, которые образуются при распаде некоторых веществ, например, перекисей (перекись бензоила):

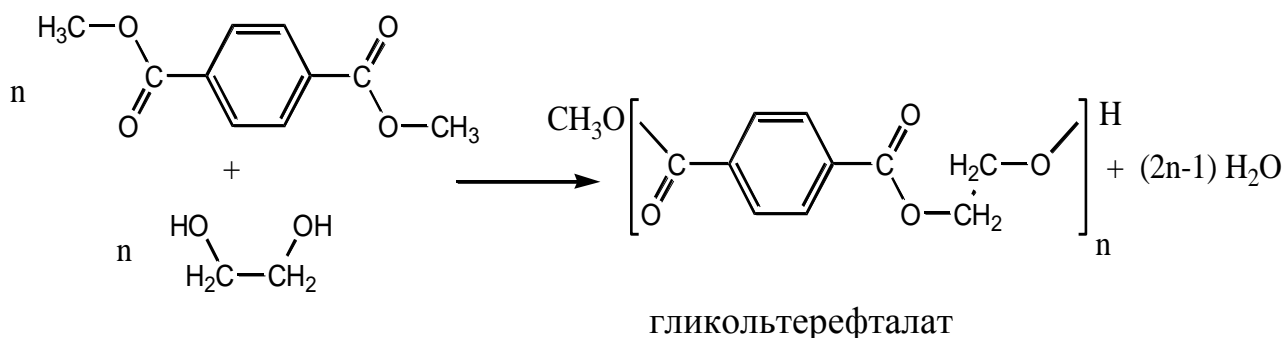


В радикальную полимеризацию вступают многие мономеры, в том числе мономеры с неполяризованной кратной связью (этилен):



Поликонденсация

Это процесс образования полимера при взаимодействии функциональных групп мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярного соединения (воды, спирта, галогеноводорода, аммиака):



При наличии у исходных веществ двух функциональных групп образуются линейные полимеры. Мономеры, содержащие более двух функциональных групп, образуют трехмерные пространственные полимеры.

Рассмотрим некоторые полимерные материалы подробнее.

Полиэтилен $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$

Полиэтилен относится к классу полиолефиновых соединений и является высокомолекулярным соединением, состоящим из длинных цепей с ответвлениями различной длины. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн в зависимости от способа получения.

Степень разветвления и размер боковых цепей влияют на конечные свойства полиэтилена.

Полиэтилен производится двумя принципиальными способами:

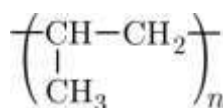
Полиэтилен низкой плотности (910–925 кг/м³) изготавливается при высоком давлении. Поэтому его часто называют полиэтиленом высокого давления – ПЭВД.

Полиэтилен низкой плотности получается путем радикальной полимеризации под давлением 120–150 МПа в присутствии кислорода или пероксидов и обладает большим количеством длинных ответвлений в полимерной цепи.

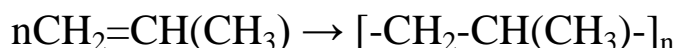
Полиэтилен высокой плотности, также называемый полиэтиленом низкого давления – ПЭНД (941–965 кг/м³) обладает принципиально более высокой прочностью и жесткостью, но несколько меньшей ударной вязкостью. Полиэтилен высокой плотности получается в процессах каталитической полимеризации и обладает линейной структурой с низким содержанием коротких боковых ответвлений

Полиэтилен широко применяют в промышленности для изготовления большого ассортимента изделий и материалов: мягких и жестких пленок и пластин, кабелей и проводов, труб, тары и упаковки, конструкционно-строительных материалов, изделий бытового назначения, мебели и мебельной фурнитуры. Он производится на крупнотоннажных химических производствах и поставляется под многочисленными фирменными названиями (торговыми марками).

Полипропилен



Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера–Натта (например, смесь TiCl_4 и AlR_3):



В отличие от полиэтилена, полипропилен менее плотный, более твердый (стойк к истиранию), более термостойкий (начинает размягчаться при 140 °С, температура плавления 175 °С), почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (чувствительность понижается при введении стабилизаторов).

Поведение полипропилена при растяжении зависит от скорости приложения нагрузки и от температуры. Чем ниже скорость растяжения полипропилена, тем выше значение показателей механических свойств.

Политетрафторэтилен (тефлон) $[-CF_2-CF_2-]_n$

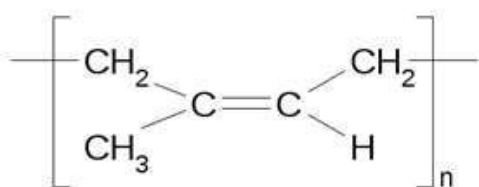
Политетрафторэтилен – это полимер тетрафторэтилена с молекулярной массой 140000–500000. Его получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии пероксидных инициаторов. Политетрафторэтилен негорюч, обладает очень хорошими диэлектрическими свойствами, которые не изменяются в пределах от –60 до 200 °С, имеет хорошие механические и антифрикционные свойства и очень низкий коэффициент трения, очень устойчив к нагреванию и действию химических реагентов, поэтому его используют в агрессивных средах.

Каучуки – продукты полимеризации некоторых диеновых углеводородов с сопряженными связями.

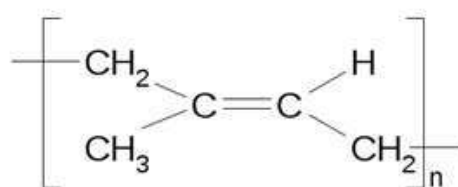
Все каучуки делят на натуральные и синтетические, последние в свою очередь в зависимости от вещества, используемого для синтеза, делятся на бутадиеновый, изопреновый и хлорпреновый каучуки.

Важнейшими физическими свойствами каучуков являются эластичность и непроницаемость для воды и газов.

Натуральный каучук получают из латекса – млечного сока гевеи. По химическому составу представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где n составляет 1000–3000 единиц 2-метилбутадиена-1,3 или изопрена. Натуральный каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с цис-конфигурацией полимерной цепи:



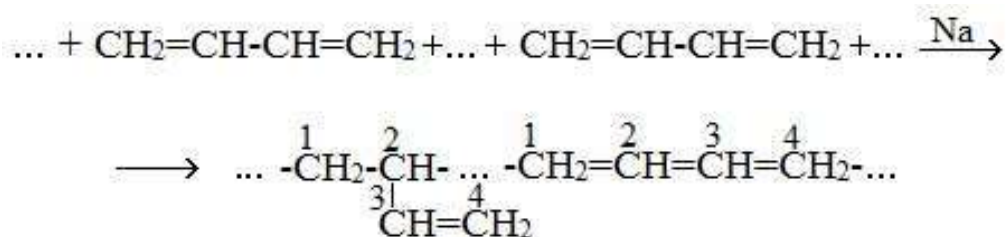
цис-конфигурация



транс-конфигурация

Транс-полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи. *Цис*-форма более эластична, легко скручивается в клубок. *Транс*-форма менее эластична, макромолекулы более вытянуты.

Первый синтетический каучук, полученный по методу С.В. Лебедева при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



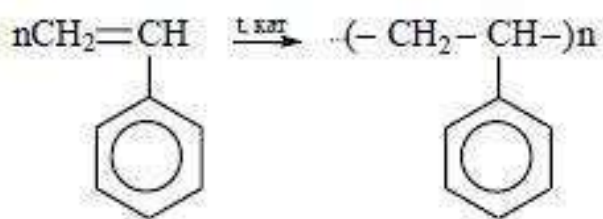
В 1950 гг. годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку.

Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – например, изобутилена, хлоропрена. Натуральный каучук утратил свое монопольное положение.

Для улучшения качества натуральных и синтетических каучуков их превращают в резину. Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Сущность вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и будто сшивают эти молекулы друг с другом дисульфидными мостиками, образуя трехмерный сетчатый полимер. Резина прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

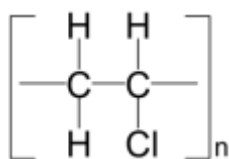
Полистирол – продукт полимеризации винилбензола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Термопластичный полимер линейной структуры, полимеризуется в присутствии радикальных катализаторов из стирола:



Степень полимеризации промышленно выпускаемых полистиролов $n = 600\text{--}2500$.

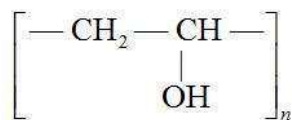
Полистирол – жесткий хрупкий аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью, обладает отличными диэлектрическими свойствами. Имеет невысокую химическую стойкость. Полистирол легко формуется и окрашивается. Хорошо обрабатывается механическими способами. Хорошо склеивается. Обладает низким влагопоглощением, высокой влажностойкостью и морозостойкостью. При сильном (выше $300\text{ }^\circ\text{C}$) нагревании полистирол разлагается с выделением паров стирола и других продуктов распада полимерных цепей. На воздухе горит желтым коптящим пламенем. Полистирол идет на изготовление игрушек, упаковочного материала (пенополистирол), термоизоляции.

Поливинилхлорид – термопластичный полимер винилхлорида.



Отличается химической стойкостью к щелочам, минеральным маслам, многим кислотам и растворителям. Не горит на воздухе, обладает малой морозостойкостью.

Применяется для электроизоляции проводов и кабелей, производства листов, труб, пленок, пленок для натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна, пенополивинилхлорида, линолеума, грязезащитных ковров, обувных пластикатов, мебельной кромки и т. д.

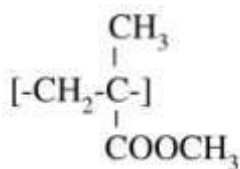


Поливиниловый спирт — искусственный, водорастворимый, термопластичный полимер. Получают гидролизом поливинилацетата, используют в качестве коагулянта, эмульгатора, а также как компонент зубных паст и косметических препаратов.

Полиакрилонитрил ($\text{—CH}_2\text{—CH(CN)—}$)_n — полимер акрилонитрила. Полиакрилонитрил нерастворим в неполярных и малополярных растворителях (углеводороды, спирты), растворим в полярных апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде), водных растворах электролитов с высокой ионной силой (50–70 % растворах роданидов аммония, калия, натрия, бромида лития, хлорида цинка), с гидролизом нитрильной группы — в водных растворах сильных кислот.

Полиакрилонитрильные волокна получают из полиакрилонитрила или из сополимеров акрилонитрила с другими виниловыми мономерами (метакрилатом, винилацетатом и другими). Полиакрилонитрильные волокна обладают достаточно высокой прочностью, имеют максимальную светостойкость. Эти волокна характеризуются также высокой термостойкостью, имеют шерстоподобный вид, низкую теплопроводность, показатели которой близки к теплопроводности шерсти. Они обладают инертностью к загрязнителям, поэтому изделия из них легко очищаются. Используются эти волокна как заменители шерсти при производстве ковров, искусственного меха, как теплоизоляционный материал и добавка к шерстяным волокнам.

Полиметилметакрилат — синтетический виниловый полимер метилметакрилата. Называется также *органическое стекло*:



Это термопластичный прозрачный пластик. Растворяется в собственном мономере, ацетоне, дихлорэтано, бензоле. Устойчив к действию воды, водных растворов щелочей и неорганических кислот, бен-

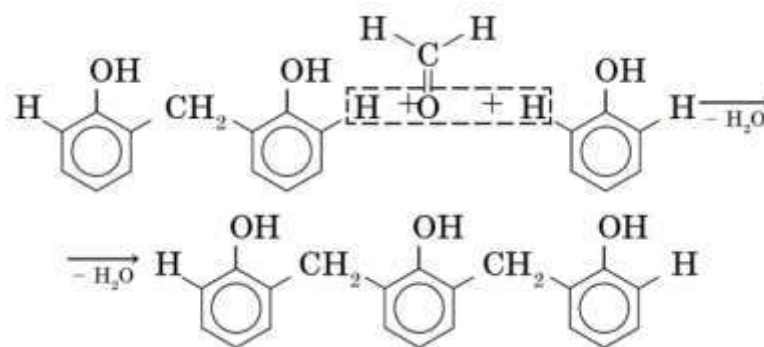
зина и масел; слегка изменяет свойства под действием концентрированной серной, азотной, хромовой и разбавленной фтористоводородной кислот. Хорошо обрабатывается режущим инструментом, легко полируется, склеивается и сваривается. Может подвергаться окрашиванию и тонированию. Обладает большей оптической прозрачностью, чем стекло, поэтому используется в автомобильной и авиационной промышленности для изготовления небьющегося стекла (триплекса).

Полиэфиры получают главным образом при взаимодействии диолов и дикарбоновых кислот. Из них изготавливают волокна (лавсан), обладающие высокой несминаемостью и устойчивостью к различным погодным условиям:



Из многоатомных спиртов и дикарбоновых кислот получают алкидные смолы, используемые в производстве лакокрасочных изделий.

Фенолформальдегидные смолы продукты поликонденсации фенола с формальдегидом.

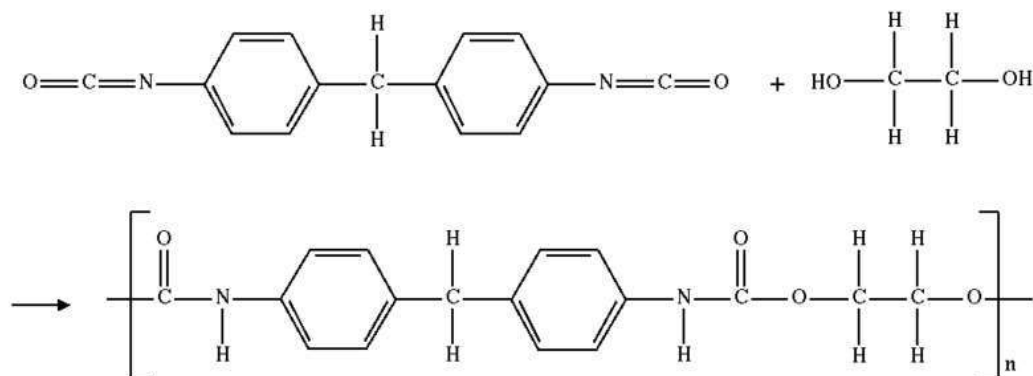


Отвержденные смолы характеризуются высокими тепло-, водо- и кислотостойкостью, а в сочетании с наполнителями – и высокой механической прочностью. Фенолформальдегидные полимеры применяют в виде прессовочных композиций с различными наполнителями, а также в производстве лаков и клея.

Полиамиды получают поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, либо полимеризацией с раскрытием цикла, либо поликонденсацией аминокислот.

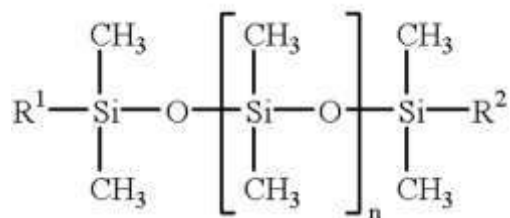
Из полиамидов вырабатывают волокно прядением из расплава (капрон).

Полиуретаны – продукты реакции диизоцианатов и двух или многоатомных спиртов.



Получают из полиуретанов искусственное волокно, пленки, лаки, клеящие вещества, подошвы для обуви, пенопласты.

Полисилоксаны (силиконы)



Силиконы имеют строение в виде основной неорганической кремний-кислородной цепи ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) с присоединенными к ней боковыми органическими группами, которые крепятся к атомам кремния. В некоторых случаях боковые органические группы могут соединять вместе две или более кремнийорганических цепей. Варьируя длину основной кремнийорганической цепи, боковые группы и перекрестные связи, можно синтезировать силиконы с разными свойствами.

Силиконы делят на три группы, в зависимости от молекулярного веса, степени сшивки, вида и количества органических групп у атомов кремния:

- силиконовые жидкости – менее 3000 силоксановых звеньев.

- силиконовые эластомеры – от 3000 до 10000 силоксановых звеньев.

- силиконовые смолы – более 10000 силоксановых звеньев и высокая степень сшивки.

По своему агрегатному состоянию различают маслообразные (силиконовые масла), эластичные (силиконовые резины) и твердые вещества (силиконовые смолы). Силиконы гидрофобны и устойчивы к кислотам и слабым основаниям. Силиконы нашли очень широкое применение в разных областях техники.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называют полимерами?
2. На какие группы можно разделить полимеры: а) по происхождению; б) по структуре молекулы?
3. Дайте определение реакций полимеризации и сополимеризации.
4. Приведите схему реакции полимеризации, протекающей по свободнорадикальному механизму.
5. Дайте определение катионной полимеризации, приведите примеры.
6. Дайте определение анионной полимеризации, приведите примеры.
7. Какая реакция называется поликонденсацией?
8. К природным полимерам относят каучуки. На какие две группы подразделяются каучуки?
9. Из каких мономеров образуются натуральный каучук и гуттаперча? В чем отличие этих полимеров?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Курс лекций составлен в соответствии с программой курса «Органическая химия» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 38.03.06 «Торговое дело» бакалавров направлений подготовки 19.03.03. и 19.03.02, но может быть полезно и для других студентов нехимических специальностей, изучающих органическую химию.

Курс излагается на основе современных теоретических представлений о связи строения со свойствами органических соединений, демонстрации и интерпретации общих закономерностей протекания их превращений. Усилены разделы, в которых рассматриваются соединения, составляющие основную массу органической части перерабатываемого пищевого сырья и готовой продукции, а также соединения, обеспечивающие жизнедеятельность живых и растительных организмов.

Курс «Органическая химия» является основополагающим при изучении дисциплин естественно-научного цикла, на знание основных свойств органических веществ студенты должны будут опираться при освоении дисциплин «Физическая и коллоидная химия», «Биохимия», а также учебных предметов профессионального цикла.

Издание будет полезно для подготовки к практическим занятиям и выполнению проверочных контрольных мероприятий: тестов, контрольных работ, экзамена. Отдельные темы курса не читаются на лекциях, а рассматриваются на лабораторно-практических занятиях или изучаются самостоятельно. В данном пособии представлен теоретический материал для изучения таких тем.

Пособие не заменяет работу на лекции, однако поможет уточнить и расширить материал, заслушанный в аудитории.

Авторы надеются, что работа студентов с данным учебным пособием была полезна и позволила более успешно освоить дисциплину «Органическая химия». Работа с курсом лекций позволит подготовиться текущему контролю знаний и к экзамену. В заключение каждой лекции даны вопросы для самоконтроля. В случае пропуска аудиторной лекции необходимо изучить тему в данном пособии, составить конспект и ответить преподавателю на эти вопросы. Примеры решения задач и задания для самостоятельной работы будут приведены в методическом пособии «Органическая химия. Задания для самостоятельной работы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Артеменко, А.И. Органическая химия: учеб. / А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2002. – 559 с.
2. Артеменко, А.И. Органическая химия для нехимических направлений подготовки / А.И. Артеменко. – СПб., М.–Краснодар: ЭБС, Лань, 2013.
3. Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии / А.И. Артеменко, В.А. Малеванный, И.В. Тикунова. – М.: Высш. шк., 2001.
4. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие / Б.Д. Березин, Д.В. Березин. – М.: Высш. шк., 2001. – 768 с.
5. Березин, Д.Б. Органическая химия / Д.Б. Березин. – СПб.: Лань, 2014.
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: учеб. / И.И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2002. – 672 с.
7. Кузнецов, Д.Г. Органическая химия / Д.Г. Кузнецов. – СПб., М., Краснодар: ЭБС, Лань, 2016.
8. Нечаев, А.П., Органическая химия / А.П. Нечаев, Т.В. Еременко. – М.: Высш. шк., 2003.

Дополнительная литература

1. Березин, Б.Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высш. шк., 2003.
2. Гитис, С.С. Практикум по органической химии: учеб. пособие / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М.: Высш. шк., 1991.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия: учеб. / И.И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2002.
4. Грандберг, И.И., Органическая химия: учеб. / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. – М.: Юрайт, 2017.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

**Ступко Татьяна Владиславовна
Зейберт Галина Федоровна
Стутко Оксана Валериевна**

Электронное издание

Редактор М.М. Ионина

Подписано в свет 24.05.2019. Регистрационный номер 230
Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117
e-mail: rio@kgau.ru