

ХИМИЯ

Учебное пособие
для студентов I курса
стоматологического факультета



Волгоград, 2021

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ХИМИЯ

*Учебное пособие для студентов I курса
стоматологического факультета*



Издательство
ВолгГМУ
Волгоград
2021

УДК 54(075)
ББК 24я73
Х46

Составители:

д-р хим. наук, профессор ВолгГМУ *А. К. Брель*;
канд. хим. наук, доцент ВолгГМУ *Е. К. Захарова*

Рецензенты:

заведующий кафедрой пропедевтики стоматологических заболеваний
ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России
д-р мед. наук, доцент *Д. В. Михальченко*;
заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии
ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России
д-р хим. наук, профессор *А. А. Озеров*

Печатается по решению Редакционно-издательского совета ВолгГМУ
(протокол № 4 от 27.05.2021 г.)

Х46 **Химия** : учебное пособие для студентов I курса стоматологического факультета / сост. А. К. Брель, Е. К. Захарова. – Волгоград : Изд-во ВолгГМУ, 2021. – 324 с.

ISBN 978-5-9652-0643-8

Настоящее пособие посвящено изучению разделов общей химии, биоорганической и химии биополимеров с точки зрения медицины и, в частности, стоматологии. Для того, чтобы студентам было легче ориентироваться в изучаемом материале курса, нам представлялось целесообразным иметь пособие, в котором были бы кратко изложены необходимые знания по указанным разделам химии. Излагаемый материал способствует формированию следующих компетенций студентов: способности использовать основы знаний в профессиональной деятельности (ОПК-3); готовности к использованию основных понятий и методов при решении профессиональных задач (ОПК-7) и способности к применению основных принципов организации и управления в сфере охраны здоровья (ПК-14).

Учебное пособие предназначено для студентов стоматологического факультета.

УДК 54(075)
ББК 24я73

ISBN 978-5-9652-0643-8

© Волгоградский государственный
медицинский университет, 2021
© Издательство ВолгГМУ, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	8
2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ.....	15
2.1. Основные понятия	15
2.2. Способы выражения концентрации растворов.....	20
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>22</i>
3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И БИОЭНЕРГЕТИКА	23
3.1. Основные понятия термодинамики	23
3.2. Первый закон термодинамики	25
3.3. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.....	27
3.4. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия	28
3.5. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса	32
3.6. Химическое и термодинамическое равновесия. Константа равновесия.....	34
3.7. Биоэнергетика и термодинамика	39
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>42</i>
4. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	43
4.1. Основные понятия	43
4.2. Первый закон Рауля. Растворы неэлектролитов.....	49
4.2.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором	49
4.3. Второй закон Рауля	50
4.3.1. Температура замерзания (кристаллизации) разбавленных растворов.....	50
4.3.2. Температура кипения разбавленных растворов.....	51
4.4. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов	52
4.5. Понятие активности растворенного вещества	55
4.6. Диффузия.....	56
4.7. Растворы электролитов. Изотонический коэффициент	59
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>60</i>
5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ	61
5.1. Предмет химической кинетики	61
5.2. Основные понятия химической кинетики.....	61
5.3. Основной закон химической кинетики	65
5.4. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.....	65
5.5. Влияние температуры на скорость реакции	66
5.5.1. Уравнение Вант-Гоффа	66
5.5.2. Уравнение Аррениуса.....	67

5.5.3. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя	67
5.6. Зависимость скорости реакции от катализатора. Катализ	68
5.7. Типы катализа	69
5.8. Ферментативный катализ	70
5.9. Основы молекулярной кинетики	72
5.9.1. Теория активных столкновений (ТАС).....	72
5.9.2. Теория активированного комплекса (ТАК)	73
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	74
6. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ	75
6.1. Электролитическая диссоциация	75
6.2. Определение pH растворов слабых и сильных электролитов	76
6.3. Буферные системы	80
6.4. Механизм действия буферных систем	82
6.5. Расчет pH буферных систем	83
6.6. Буферная емкость	84
6.7. Буферные системы ротовой жидкости	85
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	87
7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	88
7.1. Основные положения теории Вернера	88
7.2. Структура комплексных соединений	89
7.3. Номенклатура комплексных соединений	90
7.4. Метод валентных связей. Химическая связь в комплексных соединениях	93
7.5. Классификация комплексных соединений	95
7.5.1. Значение полидентатных лигандов в медицине. Хелаты. Комплексоны	96
7.6. Изомерия комплексных соединений	99
7.7. Устойчивость комплексных соединений в растворе	100
7.8. Комплексные соединения в составе эмали	101
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	103
8. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	104
8.1. Основные понятия	104
8.2. Кондуктометрия	106
8.2.1. Удельная электропроводность растворов электролитов	106
8.2.2. Молярная электропроводность растворов электролитов	107
8.2.3. Закон Кольрауша	108
8.3. Электрические явления на границе раздела фаз	109
8.4. Электродный потенциал	110
8.5. Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал.....	112
8.5.1. Применение редокс-процессов в медицине	113
8.5.2. Применение окислительно-восстановительных процессов в медицине	113
8.6. Диффузионный и мембранный потенциалы	114
8.7. Потенциометрия. Виды электродов	114
8.8. Гальванические элементы	115
8.9. Электрохимия в стоматологии	117
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	119

9. НАЧАЛО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОСНОВЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ БИОПОЛИМЕРОВ	120
9.1. Введение в органическую химию	120
9.2. Основные положения	
теории химического строения А. М. Бутлерова	122
9.3. Электронное строение и типы гибридизации атома углерода	122
9.4. Классификация органических соединений	129
9.5. Запись формул органических соединений	133
9.6. Гомология	139
9.7. Изомерия	140
9.8. Пространственная изомерия (стереоизомерия)	144
9.9. Конформации (поворотная изомерия)	144
9.10. Конфигурация органических молекул	147
9.11. Геометрическая изомерия	148
9.12. Оптическая изомерия (энантиомерия)	149
9.13. Диастереомерия	150
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	153
10. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	154
10.1. Номенклатура ИЮПАК (IUPAC)	154
10.2. Рациональная номенклатура	162
10.3. Тривиальная номенклатура	163
10.4. <i>D,L</i> -номенклатура	165
10.5. <i>R,S</i> -номенклатура	166
10.6. Номенклатура π -диастереомеров	167
10.6.1. <i>E,Z</i> -номенклатура	167
10.7. Номенклатура σ -диастереомеров	169
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	170
11. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ	171
11.1. Индуктивный эффект	172
11.2. Мезомерный эффект	173
11.3. Кислотность и основность органических молекул	178
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	186
12. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	187
12.1. Классификация органических реакций	187
12.1.1. Типы реакций и реагентов	187
12.1.2. Направление реакции	189
12.1.3. Факторы, определяющие реакционную способность	190
12.2. Радикальное замещение S_R	192
12.3. Нуклеофильное замещение S_N1 и S_N2	193
12.4. Реакции элиминирования E	195
12.5. Электрофильное замещение S_E	196
12.6. Электрофильное A_E и нуклеофильное A_N присоединение	198
12.7. Радикальное присоединение A_R	201
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	202

13. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ	203
13.1. Спирты	203
13.1.1. Электронное строение предельных одноатомных спиртов	203
13.1.2. Химические свойства предельных одноатомных спиртов	204
13.1.3. Качественные реакции на спирты	209
13.2. Многоатомные спирты	211
13.2.1. Химические свойства многоатомных спиртов	211
13.3. Фенолы	214
13.3.1. Электронное строение молекулы фенола	215
13.3.2. Химические свойства фенолов	217
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	222
14. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	223
14.1. Строение карбонильной группы	223
14.2. Химические свойства альдегидов и кетонов	224
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	239
15. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	240
15.1. Аминоспирты	240
15.2. Гидроксикислоты (оксикислоты)	241
15.3. Оксокислоты	245
15.4. Фенолокислоты	247
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	250
16. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	251
16.1. Классификация и номенклатура	251
16.2. Распространение и значимость	252
16.3. Пятичленные гетероциклы	254
16.4. Шестичленные гетероциклы	257
16.5. Лекарственные соединения гетероциклического ряда	259
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	262
17. УГЛЕВОДЫ	263
17.1. Моносахариды	265
17.2. Дисахариды	269
17.3. Важнейшие представители полисахаридов	271
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	273
18. АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ	274
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	299
19. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	300
19.1. Азотистые основания	301
19.2. Нуклеозиды – составная часть нуклеотидов.	302
19.3. Нуклеотиды – структурные компоненты нуклеиновых кислот	304
19.4. Структура нуклеиновых кислот	308
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	312
ЛИТЕРАТУРА	313
ПРИЛОЖЕНИЕ	315

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по дисциплине «Химия» является основой изучения многих физиологических процессов и непосредственно связано с такими научными дисциплинами, как молекулярная биология, квантовая биохимия, молекулярная генетика и другими, являющимися теоретической базой современной медицины.

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой курса «Химия» и включает в себя разделы по общей, биоорганической химии и химии биополимеров. Каждый раздел изучаемого курса обеспечивает студента знаниями, которые необходимы ему при рассмотрении химической сущности и механизмов процессов, происходящих в организме человека. Это, в свою очередь, позволяет более глубоко понять функции отдельных систем и организма в целом, а также его взаимодействие с окружающей средой.

Большое внимание уделено вопросам биологической роли важнейших гетероциклических и гетерофункциональных соединений и их применению в медицине. Подробно рассматривается реакционная способность важнейших органических веществ.

Знания, полученные студентами при прохождении тем «Фазовые равновесия», «Электрохимия», «Биополимеры» являются физико-химической основой для последующего изучения ортопедической и терапевтической стоматологии. В результате изучения курса общей химии студент приобретает необходимые навыки в проведении химических и физико-химических наблюдений и экспериментов, учится выполнять соответствующие измерения, грамотно их интерпретировать и анализировать.

Для закрепления изучаемого материала в пособие включены контрольные вопросы, на которые студентам необходимо ответить в процессе подготовки к занятиям.

Главной задачей настоящего пособия является содействие более глубокому усвоению студентами материала по важнейшим разделам химии и подготовка к успешному изучению последующих специальных дисциплин.

1. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы и техники безопасности в химической лаборатории

- В химической лаборатории запрещается приступать к выполнению работы без разрешения преподавателя или лаборанта.
- В лаборатории необходимо находиться в застегнутом лабораторном халате.
- Рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке, на столе можно хранить тетрадь, ручку, карандаш; все остальные вещи следует хранить в специальных ящиках для портфелей.
- Верхнюю одежду необходимо сдавать в гардероб.
- Перед началом работы внимательно прочитать методические указания и строго следовать описанию, приведенному в них.
- Реактивы и посуду не трогать без разрешения преподавателя; реактивы без этикеток не использовать в работе.
- Во время работы в химической лаборатории соблюдайте тишину, порядок, чистоту. Аккуратно обращайтесь с химической посудой, приборами и реактивами.
- Не допускайте попадания в глаза любого вещества. Для защиты глаз лучше использовать защитные очки или маску.
- Не нагревайте, не смешивайте, не лейте и не взбалтывайте реактивы вблизи лица. Всегда направляйте горло сосуда от лица и тела. Не направляйте горло сосуда в сторону работающих поблизости людей.
- Никогда не набирайте жидкость в пипетку ртом, всегда пользуйтесь грушей или приспособлением для отбора проб. Помните, что пары всех органических растворителей токсичны, особенно в больших концентрациях.
- Избегайте вдыхания паров или пыли веществ, с которыми вы работаете. Со всеми пылящими или парящими веществами работы проводят

только в вытяжном шкафу с опущенными створками, надевая защитные перчатки.

- Будьте осторожны с сильными кислотами и щелочами. Никогда не добавляйте воду к концентрированным кислотам и твердым щелочам. Для приготовления разбавленного раствора концентрированную кислоту тонкой струйкой приливают в воду при постоянном перемешивании и охлаждении. При растворении щелочи ее добавляют в воду маленькими кусочками, также при перемешивании и охлаждении.

- При работе в вытяжном шкафу не следует наклоняться внутрь рабочего объема вытяжного шкафа, так как пары и мелкие частицы реактивов с потоком воздуха могут попасть вам в лицо, дыхательные пути и глаза.

- Никогда ничего не пробуйте в лаборатории на вкус, даже если вы уверены в безопасности вещества (например, сахара или хлорид натрия).

- Не принимайте пищу и не пейте в лаборатории, тем более не используйте для приема пищи или воды лабораторную посуду.

- Не оставляйте без присмотра действующие установки.

- Не допускайте нагревания замкнутой системы любого типа – это может привести к взрыву в результате резкого повышения давления паров в системе.

- Если какие-то этапы работы вам непонятны или вызывают сомнение, обязательно проконсультируйтесь с преподавателем.

Правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ)

- Помните, что многие органические жидкости и их пары могут легко воспламеняться. Наиболее опасны легколетучие вещества, такие как диэтиловый и петролейный эфиры, ацетон. Для них существует специальный термин – легковоспламеняющиеся жидкости. ЛВЖ должны находиться на вашем рабочем месте только в минимальном количестве, необходимом для выполнения работы.

- Работу с ЛВЖ надо проводить только в вытяжном шкафу, нельзя допускать контакта их паров с открытым пламенем, электропроводкой, электроприборами и другими возможными источниками возгорания.

- Перед началом работы с эфиром или любым другим легколетучим и легковоспламеняющимся веществом предупредите об этом работающих рядом с вами, чтобы избежать случайного использования открытого пламени.

- Запрещается нагревать ЛВЖ на открытом пламени, вблизи огня или в открытом сосуде. Для нагревания органических жидкостей лучше применять водяную или масляную баню, электрическую плитку с закрытой спиралью.
- Нельзя использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами. В процессе нагревания трещина может увеличиться и стеклянный сосуд лопнет. Это приведет к попаданию растворителя на нагретую поверхность и может спровоцировать пожар.
- Не забудьте положить «кипелки» в нагреваемую жидкость до начала нагревания. Запрещается класть «кипелки» в нагретую до кипения жидкость, так как при этом может произойти бурное вскипание, выброс жидкости из прибора.
- Если произошло возгорание на рабочем месте, отключите вентиляцию, электричество общим рубильником, позовите преподавателя или лаборанта. Небольшой очаг возгорания засыпьте песком или накройте асбестовым одеялом. В случае возгорания на большой площади используйте огнетушитель и вызовите пожарную команду, не прекращая бороться с огнем.
- Не пытайтесь тушить очаг возгорания водой. Это неэффективно, если горит не смешивающееся с водой вещество, и опасно, если загоревшееся вещество способно вступать с водой в реакцию.
- Не проводите перегонку любых органических веществ досуха, в колбе обязательно должно остаться не менее 2 – 3 мл жидкости.

Оказание первой помощи

- В случае любого, даже незначительного на первый взгляд происшествия немедленно поставьте в известность преподавателя.
- При легком термическом ожоге пораженный участок следует обмыть струей холодной воды и обработать этиловым спиртом. При сильных ожогах пораженное место обмыть струей холодной воды и обратиться к врачу.
- При ожогах бромом промойте пораженное место проточной водой, а затем 10% раствором тиосульфата натрия. После вдыхания паров брома следует понюхать разбавленный раствор аммиака и выйти на свежий воздух.
- При ожогах фенолом или его раствором протирайте побелевший участок кожи спиртом или глицерином до тех пор, пока не восстановится ее нормальный цвет, затем промойте водой и наложите компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.

- При попадании на кожу кислоты необходимо смывать ее проточной водой в течение 15 мин, затем пораженный участок промыть 2 – 3% раствором пищевой соды.
- При попадании на кожу щелочи также смывайте ее проточной водой в течение 15 мин, а затем обработайте пораженный участок 2 – 3% раствором уксусной или борной кислоты.
- При попадании любых веществ в глаза тщательно промойте их большим количеством проточной воды.
- При порезах об осколки стекла в первую очередь удалите их из раны, края раны дезинфицируйте 3% спиртовым раствором иода и наложите стерильную повязку.

Порядок завершения работы

- По окончании работы выключите источники нагрева, дождитесь охлаждения всех нагретых частей приборов и только после этого приступайте к разбору установки.
- Собранный в процессе перегонки дистиллят под руководством лаборанта перенесите в специально отведенную для него склянку, не оставляйте его в колбе. Твердые вещества пересыпьте в стеклянные плотно закрывающиеся пузырьки или банки, снабженные четкими надписями, содержащими название вещества и его формулу.
- Остатки органических растворителей вылейте в банку для слива. Запрещается выливать органические растворители в раковину, а также выбрасывать остатки твердых веществ в мусорную корзину.
- Вымойте за собой посуду, сдайте рабочее место дежурным по лаборатории или лаборанту.

Взвешивание

Взвешивание – одна из важнейших операций при установлении значений некоторых констант (эквивалента, атомной массы и т.д.). Надежность определения этих данных в значительной степени зависит от точности взвешивания.

Для грубых взвешиваний в химической лаборатории применяются технические весы; для более точного взвешивания – теххимические весы (точность взвешивания – до 0,01 г) и аналитические весы (точность взвешивания – до 0,0001 г).

Технохимические весы монтируются на столе. Переносить их или сдвигать с места после установки не разрешается. Снимать с чашек весов и класть на них взвешиваемые предметы и разновесы можно только после арретирования весов. Твердые вещества взвешивают на часовых стеклах, в бюксах, в тиглях или на листочках чистой бумаги; жидкости – в бюксах или химических стаканах. Нагретые тигли, чашки перед взвешиванием охлаждают в эксикаторах до комнатной температуры в течение 15 минут. При взвешивании на левую чашку помещают взвешиваемый предмет, а на правую – пинцетом гирьку, приблизительно соответствующую массе предмета. Если гирька оказалась больше, то ее заменяют меньшей и так до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие (одинаковое отклонение стрелки в обе стороны от средней черты на шкале). После этого подсчитывают общую массу гирек, складывая отдельно граммы, дециграммы и сантиграммы; записывают в лабораторный журнал массу предмета с точностью до 0,01 г. По окончании взвешивания гирьку убирают пинцетом в ящик в соответствующие гнезда. Весы и разновесы после работы следует привести в полный порядок.

Правила пользования реактивами

- Реактивы хранят в стеклянной посуде, закрытой притертыми пробками; каждая банка должна быть снабжена этикеткой с четким названием и указанием концентрации.
- Излишек реактива не сливать обратно в сосуд, а сливать в специальные склянки.
- После употребления банку закрыть и поставить на место.
- Твердые реактивы брать при помощи ложек или лопаток, которые должны быть чистыми и сухими.
- Жидкие реактивы брать при помощи стеклянных пипеток; нельзя отбирать пробу, если Вы предварительно брали этой пипеткой реактив из другой банки.

Химическая посуда и оборудование

При выполнении работ в химической лаборатории используют химическую посуду и приборы. Посуда необходима для проведения опытов, а также для хранения в ней жидкостей и твердых веществ. Химическая лабораторная посуда должна быть устойчивой к действию химических реагентов, без особых трудностей отмываться от загрязнений (рис. 1).

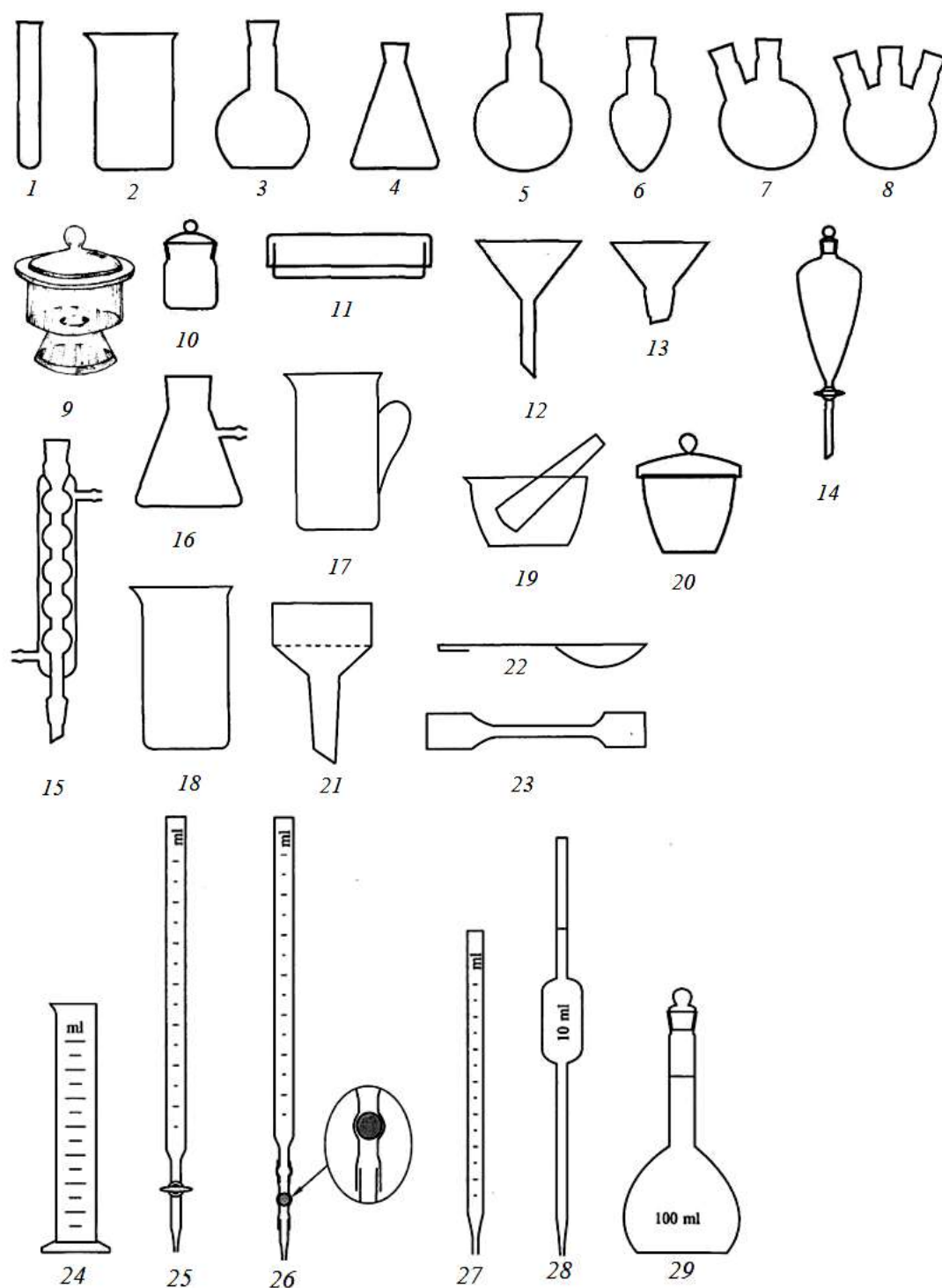


Рис. 1. Химическая посуда:

1 – пробирка; 2 – стакан химический; 3 – колба плоскодонная; 4 – колба коническая (Эрленмейера); 5 – колба круглодонная; 6 – колба Кляйзена; 7 – колба двугорлая; 8 – колба трехгорлая; 9 – эксикатор; 10 – бокс; 11 – чашка Петри; 12 – воронка химическая; 13 – воронка для сыпучих веществ; 14 – воронка делительная; 15 – холодильник шариковый; 16 – колба Бунзена; 17 – фарфоровая кружка; 18 – фарфоровый стакан; 19 – ступка с пестиком; 20 – тигель с крышкой; 21 – воронка Бюхнера; 22 – фарфоровая ложка; 23 – шпатель; 24 – мерный цилиндр; 25 – бюретка с краном; 26 – бюретка с шариком; 27 – пипетка градуированная; 28 – пипетка Мора; 29 – мерная колба

Стеклянная посуда:

- пробирка – это самая незаменимая посуда в лаборатории, чаще всего изготавливается из стекла, предназначена для проведения самых разных опытов;
- стеклянная палочка различной толщины и длины используется для перемешивания жидкостей;
- воронка используется для переливания жидкостей и для фильтрования;
- химический стакан различного объема предназначен для приготовления растворов и проведения химических реакций, как при комнатной температуре, так и при нагревании;
- колба плоскодонная применяется для приготовления и хранения растворов;
- колба круглодонная – для проведения синтезов;
- чашка Петри используется для высушивания различных веществ.

Мерная посуда:

- мерный цилиндр используется для измерения довольно больших объемов жидкостей;
- пипетка применяется для точного измерения объема жидкости;
- мерная колба незаменима для приготовления растворов точной концентрации.

Фарфоровая посуда:

- ступка с пестиком предназначена для измельчения твердых веществ, перемешивания смесей;
- тигель используется для прокаливания веществ, для проведения различных синтезов при высоких температурах;
- шпателем берут из склянок различные реактивы.

Оборудование:

- штатив для пробирок нужен для проведения опытов в пробирках;
- держатель для пробирок – для закрепления пробирок при нагревании;
- металлический штатив с лапками – для закрепления приборов при проведении эксперимента;
- асбестовая сетка – для нагревания веществ на электрической плитке;
- спиртовка – для нагревания веществ;
- электрическая плитка – для нагревания веществ;
- сушильный шкаф – для сушки веществ;
- ртутный термометр – для определения температуры.

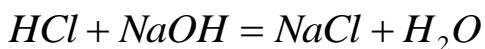
2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

2.1. Основные понятия

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и превращениях, сопровождающихся изменением их состава и строения.

С химической точки зрения **вещество** – это конкретный вид материи, обладающий определенными физическими и химическими свойствами, состав которого может быть выражен химической формулой.

Химическая реакция – взаимодействие веществ, сопровождающееся изменением состава молекул, то есть протекающее с разрывом старых связей и образованием новых, например:



кислота основание соль вода

В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми физическими и химическими свойствами.

Физические свойства описывают физические характеристики вещества (агрегатное состояние, масса, объем, температура плавления и кипения, плотность и т.п.).

Химические свойства характеризуют способность вещества участвовать в тех или иных химических превращениях. Объектом изучения в химии являются химические элементы, которые представлены в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева (приложение табл. 1П).

Химический элемент – вид атомов, имеющих одинаковый положительный заряд ядра.

Атом – это наименьшая химически неделимая частица. Атом – электронейтральная частица, которая состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

Молекула – это наименьшая частица вещества, которая сохраняет его химические свойства. Молекулы состоят из атомов.

Молекулы могут быть: одноатомные (K, Cu, Ar); двухатомные (O₂, NaCl, ZnS); многоатомные (H₂O, HNO₃, K₂Cr₂O₇).

Все вещества можно разделить на две группы: простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента (Ba, S, O₂, O₃); сложные вещества – из атомов разных химических элементов (HBr, LiOH, K₂CO₃).

Раствор – это гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более веществ, называемых **компонентами**.

Концентрация раствора – величина, измеряемая количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме растворителя.

Состав любого раствора может быть выражен как *качественно*, так и *количественно*. Обычно при качественной оценке раствора применяют такие понятия, как **насыщенный**, **ненасыщенный**, **пересыщенный** (или **перенасыщенный**), **концентрированный** и **разбавленный** раствор.

Насыщенным называется раствор, в котором содержится максимально возможное при данных условиях количество растворённого вещества.

Ненасыщенным называется раствор, который содержит вещества меньше, чем его может раствориться при данных условиях.

Пересыщенные растворы содержат в себе по массе больше растворённого вещества, чем его может раствориться в данных условиях.

Процесс выделения твёрдого вещества из насыщенного раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. На основе кристаллизации в химии распространён метод очистки веществ, который называется перекристаллизацией.

Для приблизительного количественного выражения состава раствора используют понятия **концентрированный** и **разбавленный** растворы.

Концентрированным называется раствор, в котором масса растворённого вещества соизмерима с массой растворителя, то есть не отличается от него более чем в 10 раз.

Если же масса растворённого вещества более чем в десять раз меньше массы растворителя, такие растворы называются **разбавленными**.

Эквивалент (Э или z) – это реальная или условная частица, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо иным способом эквивалентна одному атому или одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **фактором эквивалентности** ($f_{\text{э}}$). Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, которая меньше либо равна 1.

$$f_{\text{э}}(X) = \frac{1}{z}$$

Молярная масса эквивалента вещества X. Это масса 1 моль эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X:

$$M_{\text{э}}(X) = f_{\text{э}} \cdot M(X).$$

Записи $M_{\text{э}}(X)$ и $M(1/z(X))$ равнозначны!

Чтобы рассчитать молярную массу эквивалента вещества, необходимо вычислить фактор эквивалентности.

1. В случае, если дано вещество *без учета реакции*, то фактор эквивалентности рассчитывается по следующим принципам (табл. 1):

Таблица 1

Примеры расчета фактора эквивалентности

	Фактор эквивалентности	Пример
Простое вещество	$f_{\text{э}} = \frac{1}{W(\text{Э}) \cdot n(\text{Э})},$ <p>где $W(\text{Э})$ – валентность элемента, $n(\text{Э})$ – число атомов элемента</p>	$f_{\text{э}}(\overset{\text{I}}{H}_2) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2},$ $f_{\text{э}}(\overset{\text{II}}{O}_2) = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4},$ $f_{\text{э}}(\overset{\text{II}}{O}_3) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$
Оксид	$f_{\text{э}} = \frac{1}{W(\text{Э}) \cdot n(\text{Э})},$ <p>где $W(\text{Э})$ – валентность элемента, $n(\text{Э})$ – число атомов элемента</p>	$f_{\text{э}}(\overset{\text{III}}{Al}_2 O_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6},$ $f_{\text{э}}(\overset{\text{I}}{H}_2 O) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2},$
Кислота	$f_{\text{э}} = \frac{1}{n(H^+)},$ <p>где $n(H^+)$ – число ионов H^+ (основность кислоты)</p>	$f_{\text{э}}(H_2 SO_4) = \frac{1}{2}$ <p>(основность кислоты равна 2)</p>

Окончание табл. 1

	Фактор эквивалентности	Пример
Основание	$f_{\circ} = \frac{1}{n(OH^{-})},$ <p>где $n(OH^{-})$ – число гидроксид-ионов (кислотность основания)</p>	$f_{\circ}(Ba(OH)_2) = \frac{1}{2}$ <p>(кислотность основания равна 2)</p>
Соль	$f_{\circ} = \frac{1}{W(Me) \cdot n(Me)} = \frac{1}{W(An) \cdot n(An)},$ <p>где $W(Me)$ – валентность металла, $n(Me)$ – число атомов металла; $W(An)$ – валентность кислотного остатка, $n(An)$ – число кислотных остатков</p>	$f_{\circ}^{III}(Al_2(SO_4)_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6}$ <p>(расчет по металлу) или</p> $f_{\circ}^{II}(Cr_2(SO_4)_3) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$ <p>(расчет по аниону)</p>

2. В случае *реакции ионного обмена* фактор эквивалентности рассчитывается, исходя из условий реакции.

Например, в реакции взаимодействия H_3PO_4 с $NaOH$ может происходить замещение одного, двух или трех протонов:

1. $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$;
2. $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$;
3. $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$.

В соответствии с определением эквивалента, в 1-й реакции замещается один протон, следовательно, молярная масса эквивалента вещества равна молярной массе, то есть $z = 1$ и $\frac{1}{z} = 1$. В данном случае:

$$M_{\circ}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4) = 98 \text{ (г - экв)/моль}.$$

Во 2-й реакции происходит замещение двух протонов, следовательно, молярная масса эквивалента составит половину молярной массы H_3PO_4 , то есть $z = 2$, а $\frac{1}{z} = \frac{1}{2}$. Здесь:

$$M_{\circ}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4) \cdot \frac{1}{2} = 49 \text{ (г - экв)/моль}.$$

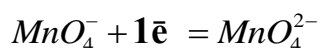
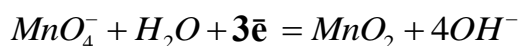
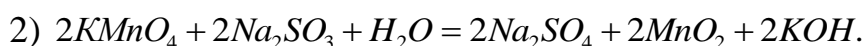
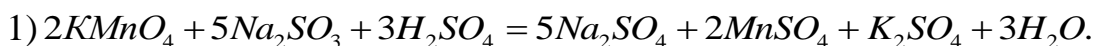
В 3-й реакции происходит замещение трех протонов и молярная масса эквивалента составит третью часть молярной массы H_3PO_4 , то есть $z = 3$, а $\frac{1}{z} = \frac{1}{3}$:

$$M_{\circ}(H_3PO_4) = M(H_3PO_4) \cdot \frac{1}{3} = 32,6 \text{ (г - экв)/моль}.$$

3. В случае *окислительно-восстановительной реакции* химический эквивалент определяется как реальная или условная частица вещества, которая эквивалентна одному электрону.

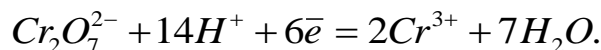
Фактор эквивалентности соединений в окислительно-восстановительных реакциях равен: $f_3(X) = \frac{1}{n}$, где n – число отданных или присоединенных электронов.

Для определения фактора эквивалентности рассмотрим три уравнения реакций с участием перманганата калия:



Таким образом, в первой реакции $f_3(KMnO_4) = 1/5$, во второй $f_3(KMnO_4) = 1/3$, в третьей $f_3(KMnO_4) = 1$.

Фактор эквивалентности дихромата калия, реагирующего в качестве окислителя в кислой среде, равен 1/6:



Закон эквивалентов (И. В. Рихтер, 1809):

Химические элементы или вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{э}(A)}}{M_{\text{э}(B)}} = \frac{\text{Э}_A}{\text{Э}_B},$$

где m_A и m_B – массы веществ, г; $M_{\text{э}(A)}$ и $M_{\text{э}(B)}$ – молярные массы эквивалентов веществ, (г-экв)/моль; Э_A и Э_B – эквиваленты веществ, моль.

Если одно из веществ или оба вещества, вступивших или получившихся в результате реакции, находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{m_A}{V_B} = \frac{M_{\text{э}(A)}}{V_{\text{э}(B)}} \text{ или } \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_{\text{э}(A)}}{V_{\text{э}(B)}}$$

где m_A – масса твердого или жидкого вещества, г; $M_{\text{э}(A)}$ – молярная масса эквивалента твердого (жидкого) вещества, г/моль; V_A , V_B – объем газообразного вещества (н.у.), л; $V_{\text{э}(A)}$, $V_{\text{э}(B)}$ – молярный объем эквивалента газообразного вещества (н.у.), л/моль (дм³/моль).

2.2. Способы выражения концентрации растворов

1. **Массовая доля вещества** – величина, показывающая, какую часть составляет масса данного компонента (растворенного вещества) от массы раствора, то есть массу растворенного вещества, содержащуюся в 100 г раствора:

$$\omega_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% ,$$

где $\omega_{\text{в-ва}}$ – массовая доля (%); $m_{\text{р-ра}}$, $m_{\text{в-ва}}$, $m_{\text{р-ля}}$ – массы соответственно раствора, растворенного вещества и растворителя (г, кг); $\rho_{\text{р-ра}}$ – плотность раствора (г/мл, г/л, кг/м³); $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора (мл, л, м³).

2. **Молярная концентрация** – величина, показывающая количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}, [\text{моль} / \text{л}] .$$

Молярность обозначается буквой M . Если в одном литре раствора содержится 1 моль вещества, то такой раствор называется одномолярным (1М), если 0,1 моль вещества – децимолярным (0,1М), если 0,01 моль вещества – сантимольным (0,01М), если 0,001 моль вещества – миллимолярным (0,001М).

3. **Эквивалентная (нормальная) концентрация** – величина, показывающая количество эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_H = \frac{V_{\text{э(в-ва)}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э(в-ва)}} \cdot V_{\text{р-ра}}}, [(\text{моль} - \text{экв}) / \text{л}] .$$

Она обозначается обычно буквой n . Если в одном литре раствора содержится 1 моль химического эквивалента вещества, такой раствор называется однонормальным (1н), если 0,1 моль вещества – децинормальным (0,1н), если 0,01 моль вещества – санинормальным (0,01н), если 0,001 моль вещества – миллинормальным (0,001н).

Записи $C_n(X)$ и $C(1/z(X))$ равнозначны!

Необходимо иметь ввиду, что нормальность C_n всегда больше или равна молярности C_M . Связь между ними описывается выражением:

$$C_M = C_H \cdot f_z .$$

В соответствии с **законом эквивалентов** растворы одинаковой эквивалентной концентрации реагируют в равных объемах. При взаимодействии растворов различной эквивалентной концентрации, объемы их обратно пропорциональны эквивалентной концентрации:

$$V_A \cdot C_{н(A)} = V_B \cdot C_{н(B)}.$$

4. **Титр** – это величина, численно равная массе растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{р-ра}}; \text{ [г/мл]}.$$

5. **Моляльная концентрация (моляльность)** – это количество растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{V_{в-ва}}{m_{р-ля}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot m_{р-ля}}; \text{ [моль/кг]}.$$

6. **Мольная доля** – это отношение количества вещества данного компонента, содержащегося в системе, к общему количеству веществ системы. Выражается в долях единицы или в %:

$$N = \frac{V_{в-ва}}{\sum V_i} \cdot 100\%, \text{ где } \sum V_i = V_1 + V_2 + \dots + V_i + \dots + V_n.$$

Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице.

Плотность раствора:

$$\rho = \frac{m_{р-ра}}{V_{р-ра}}.$$

Связь между различными способами выражения концентрации растворов:

$$C_m = \frac{\omega\% \cdot \rho}{100 \cdot M_{в-ва}}$$

$$C_n = \frac{T \cdot 1000}{M_{э}}$$

$$C_n = \frac{\omega\% \cdot \rho}{100 \cdot M_{э}}$$

$$T = \frac{C_n \cdot M_{э}}{1000}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое раствор? Дайте определение.
2. Какой из компонентов раствора следует считать растворителем?
3. Укажите общие правила при приготовлении растворов.
4. Влияние температуры на растворимость солей.
5. Какие растворы называются насыщенными, пересыщенными, ненасыщенными? При каких условиях может образоваться пересыщенный раствор?
6. Что такое эквивалент?
7. Что показывает фактор эквивалентности? Приведите примеры способов его расчета.
8. Перечислите способы выражения концентраций.
9. Что называется массовой долей растворенного вещества в растворе? Запишите формулу расчета.
10. Как изменится концентрация раствора после его разбавления? Изменится ли при этом масса растворенного вещества, масса раствора?
11. Как изменится концентрация раствора после его упаривания? Изменится ли при этом масса растворенного вещества, масса раствора?
12. Что показывает молярная концентрация раствора? Запишите формулу расчета.
13. Что показывает молярная концентрация эквивалента? Запишите формулу расчета.
14. Что такое титр? Запишите формулу расчета. Сущность титриметрического анализа.
15. Что такое моляльность? Запишите формулу расчета.
16. Что такое мольная доля? Запишите формулу расчета.
17. Запишите закон эквивалентов.
18. Связь между различными способами выражения концентрации растворов.

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И БИОЭНЕРГЕТИКА

3.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика – это наука, которая изучает взаимные превращения теплоты и работы.

Химическая термодинамика применяет термодинамические методы для решения химических задач, то есть для теоретического описания различных видов химических и фазовых равновесий и свойств веществ в растворах.

Процесс – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

Термодинамическая система – часть пространства, ограниченная физически или мысленно границей от окружающей среды.

Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные системы (схема 1):



Схема 1. Типы термодинамических систем

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом (человек).

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией (в приближении – здоровый или запломбированный зуб).

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой (в идеализации – термос).

Термодинамический процесс связан с изменением хотя бы одного термодинамического параметра. Постоянство определенного параметра в ходе процесса отмечают приставкой *изо-* (табл. 2):

изохорный процесс – при постоянном объеме;

изобарный процесс – при постоянном давлении;

изотермический процесс – при постоянной температуре.

Таблица 2

Применение первого закона термодинамики к различным процессам

Процесс	Постоянный параметр	Первый закон термодинамики
Изохорный	$V = const$	$\Delta U = Q$
Изотермический	$T = const$	$Q = A'$
Изобарный	$P = const$	$Q = \Delta U + A'$
Адиабатический	$Q = const$	$\Delta U = -A'$

Система может быть **гомогенной** (однородной) или **гетерогенной** (неоднородной). Система является *гомогенной*, если все ее составные части находятся в одном агрегатном состоянии, то есть между ними отсутствует поверхность раздела. Примером такой системы является плазма крови.

В *гетерогенной* системе можно выделить поверхность раздела между различными составляющими этой системы, таким системам характерна неоднородность, они содержат несколько фаз.

Фаза – однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются. Различные биологические объекты, такие как, человек или клетки живых организмов являются примерами гетерогенных систем.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется **состоянием системы**. Состояние системы характеризуется **параметрами**, которые подразделяются на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – параметры, значения которых не зависят от количества частиц в системе (температура, давление).

Параметры, описывающие состояние системы, называются **функциями состояния**. Одним из свойств любой функции состояния является *независимость* ее изменения от способа, или, как говорят, от пути реализации процесса.

Функциями состояния являются: **объем (V)**, **давление (p)**, **внутренняя энергия (U)**, **энтальпия (H)**, **энтропия (S)**, **свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (G)** и другие.

Работа (A) и **теплота (Q)** функциями состояния не являются, так как *зависят* от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое.

3.2. Первый закон термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии).

Постулаты первого закона термодинамики:

1. Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.
2. Полная энергия изолированной системы постоянна.
3. Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Согласно **I закону термодинамики**:

Изменение внутренней энергии системы ΔU равно сумме количества теплоты Q , переданного системе, и работы A , совершенной внешними телами над системой:

$$\Delta U = Q + A,$$

Уравнение представляет собой **математическое выражение** первого начала термодинамики.

С другой стороны, *количество теплоты, переданное системе, идет на изменение ее внутренней энергии и на совершение системой работы A' над внешними телами:*

$$A = -A',$$
$$Q = \Delta U + A'.$$

Внутренняя энергия системы U – полная энергия системы, состоящая из кинетической энергии (энергии поступательного, колебательного и вращательного движения) и потенциальной энергии (энергия притяжения и отталкивания) всех частиц системы как целого. Определить можно лишь изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ (U_2 и U_1 внутренняя энергия системы в конечном (2) и начальном (1) состоянии соответственно).

Работа A – сумма всех видов работы внешних сил, действующих на систему со стороны среды:

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1),$$

следовательно, при постоянном давлении:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V, \text{ или } U_2 - U_1 = Q_p - p\Delta V, \text{ или}$$

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

Функция $U + p \cdot V = H$ называется *энтальпией*.

Непосредственно энтальпию измерить нельзя, можно измерить только *изменение энтальпии* в результате протекания процесса ΔH :

$$\Delta H = H_2(\text{конечное состояние}) - H_1(\text{начальное состояние}).$$

Стандартное изменение энтальпии – это изменение энтальпии для процесса, в котором исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии.

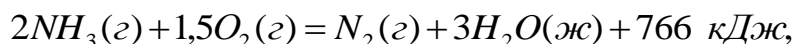
Стандартные условия:

давление – 760 мм рт. ст. = 101325 Па = 1 атм,

температура – 298 К \approx 25 °С.

Химические уравнения реакции, для которых указано значение энтальпии реакции, называют **термохимическими уравнениями**.

Например:



В термодинамических расчетах для оценки энергетического состояния веществ используют понятие **стандартных энтальпий образования** этих веществ.

Стандартная энтальпия образования простых веществ (ΔH°_{298}) при стандартных условиях принимается равной 0.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества (ΔH°_{298}) – теплота, которая поглощается или выделяется при образовании 1 *моль* химического соединения из простых веществ при заданных условиях, $\Delta H^\circ_{298}(\text{кДж/моль})$.

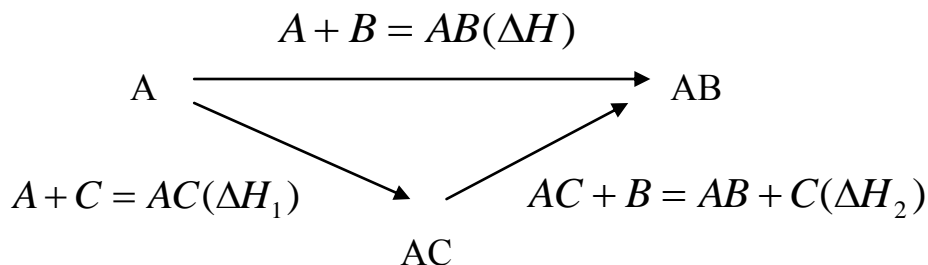
Числовые значения стандартных энтальпий образования являются справочными величинами, некоторые представлены в приложении в таблице 2П.

3.3. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

Важнейшим постулатом термохимии является **закон Гесса**, или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный русским химиком Германом Ивановичем Гессом.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, то есть от пути перехода от начального состояния к конечному.

Наглядное представление «треугольника Гесса»:



Образование соединения АВ представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов (ΔH) или через стадию образования промежуточного соединения АС (ΔH_1), которое, реагируя с В, (ΔH_2) дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза АВ равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта АС, то есть:

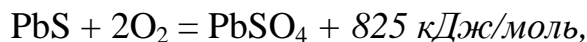
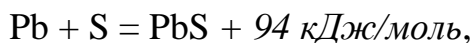
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Например: PbSO_4 можно получить тремя разными путями.

1. В одну стадию:

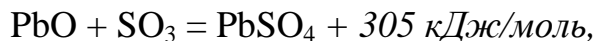
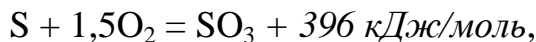
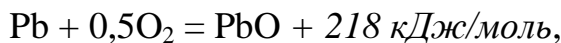


2. В две стадии:



$$\Sigma = +919 \text{ кДж/моль}.$$

3. В три стадии:



$$\Sigma = +919 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект – количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции.

Тепловой эффект обозначается символами Q или ΔH ($Q = -\Delta H$).

Для экзотермической реакции (теплота выделяется): $Q_p > 0$, $\Delta H < 0$.

Для эндотермической реакции (теплота поглощается): $Q_p < 0$, $\Delta H > 0$.

Следствия из закона Гесса

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд *следствий из закона Гесса*.

1) Энтальпия реакции образования равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех *продуктов* реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех *исходных* веществ:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_j \cdot \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f, \text{исх}}^0,$$

где $\Delta H_{f, \text{прод}}^0$, $\Delta H_{f, \text{исх}}^0$ – значения стандартной энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие продуктам и реагентам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Здесь индекс f означает *formation* (образование), а знак «0» в верхнем индексе указывает, что величина относится к стандартному состоянию вещества: один *моль* индивидуального химического соединения, взятого в чистом виде при стандартных условиях в том агрегатном состоянии, которое устойчиво в этих условиях.

2) Энтальпия реакции сгорания равна разности алгебраической суммы теплот сгорания *исходных* веществ и алгебраической суммы теплот сгорания *продуктов* реакции:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{сг}, \text{исх}}^0 - \sum \nu_j \cdot \Delta H_{\text{сг}, \text{прод}}^0,$$

где $\Delta H_{\text{сг}, \text{исх}}^0$, $\Delta H_{\text{сг}, \text{прод}}^0$ – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции, ν_i , ν_j – соответствующие реагентам и продуктам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что теплота сгорания высших оксидов (например, H_2O , CO_2) принимается равной нулю.

3.4. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия

Закон сохранения энергии утверждает, что количество энергии при любых процессах остается неизменным. Но он ничего не говорит о том, какие энергетические превращения возможны.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне. При этом в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или обратимо, или необратимо. Все процессы в природе необратимы.

Вынужденный процесс – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. Далее, второе начало термодинамики дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Подобно первому, второе начало термодинамики выведено непосредственно из опыта.

Постулаты II закона термодинамики:

1. Теплота не может самопроизвольно переходить от **менее** нагретого тела к **более** нагретому (Р. Клаузиус).

2. Невозможно построить вечный двигатель второго рода, то есть невозможно теплоту полностью превратить в работу (В. Томсон).

3. Все самопроизвольные процессы в макроскопических системах протекают в направлении от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию системы (Л. Больцман).

Значение энтропии реакции может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса, по формуле:

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_j \cdot \Delta S_{f,prod}^0 - \sum \nu_i \cdot \Delta S_{f,ucx}^0,$$

где $\Delta S_{f,prod}^0$, $\Delta S_{f,ucx}^0$ – значения стандартной энтропии образования продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие продуктам и реагентам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

С учетом понятия энтропии **второе начало термодинамики** можно сформулировать так: *энтропия изолированной системы возрастает в необратимых реакциях и остается неизменной в обратимых термодинамических процессах*. **Математическое выражение** второго закона термодинамики:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T},$$

где Q – теплота изотермического процесса, отнесенная к абсолютной температуре T процесса.

Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Энтропия при стандартных условиях обозначается S°_{298} и называется **стандартной энтропией** S°_{298} (Дж/моль·К). Часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э.е.): 1 э.е. = 1 кал/моль·К. Значение энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках, некоторые представлены в приложении в таблице 2П.

На рис. 2 показан характер зависимости энтропии вещества от температуры. Как видно из рисунка, при фазовом переходе вещества (из твердого

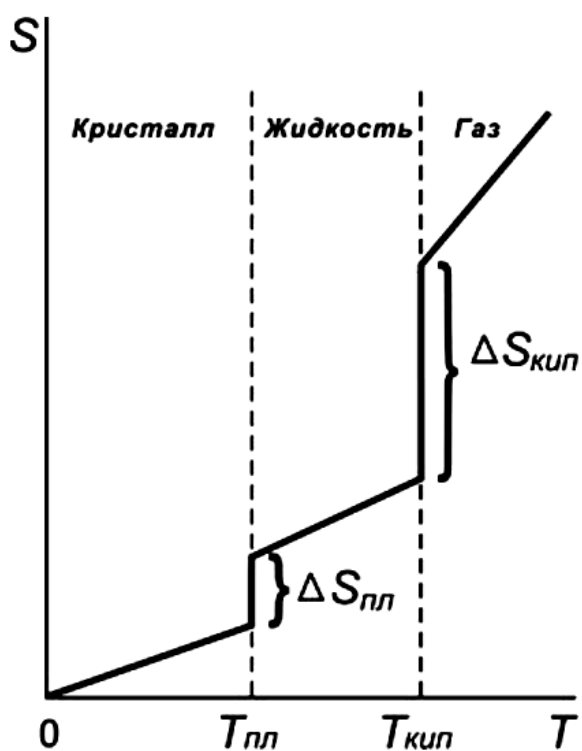


Рис. 2. Зависимость энтропии вещества от температуры

состояния в жидкое, из жидкого в газообразное состояние) энтропия вещества скачкообразно возрастает, что связано с переходом в состояние с большей неупорядоченностью.

Действительно, температура повышается за счет подвода теплоты (по мере увеличения температуры становится возможным все большее число состояний, так как молекулы могут переходить в состояние со все более высокими значениями энергии, что приводит к увеличению термодинамической вероятности.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$: 1) нагревание; 2) расширение газов; 3) фазовые переходы от твердого к жидкому и газообразному; 4) растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$: 1) охлаждение; 2) сжатие газов; 3) конденсация и кристаллизация веществ.

Объяснение необратимости процессов в природе имеет **статистическое (вероятностное)** истолкование.

Макросостояние – это состояние вещества, характеризующее его термодинамическими параметрами (температура, давление, объем, внутренняя энергия и т.д.).

Состояние же системы, характеризующее состоянием каждой входящей в систему молекулы, называют **микросостоянием**, то есть это конкретное расположение отдельных частиц (молекул, атомов и т.д.) в данный момент времени, их скорости и взаимодействия.

Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию. Обозначим W – число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию (как правило, $W \gg 1$).

Термодинамической вероятностью или статистическим весом макросостояния W называется число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние.

В состоянии равновесия и термодинамическая вероятность максимальна, и энтропия максимальна. Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман. Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал уравнением:

$$S = \kappa \cdot \ln W,$$

где κ – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением: $\kappa = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

С этой точки зрения энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.

Связь между S и W позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики: **наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.**

Энтропия замкнутой системы **максимальна**, при достижении системой равновесного состояния.

Третий закон термодинамики (постулат Планка)

Немецкий физик и физикохимик В. Нернст установил, что вблизи абсолютного нуля температуры энтропии S всех веществ, находящихся в равновесном состоянии, становятся неизменными и равными между собой, а в 1911 году М. Планк постулировал, что они не только одинаковы, но и равны 0: **энтропия идеального кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю** (рис. 3).

Этот постулат может быть объяснен статистической термодинамикой, согласно которой энтропия есть мера беспорядочности системы на микроуровне.

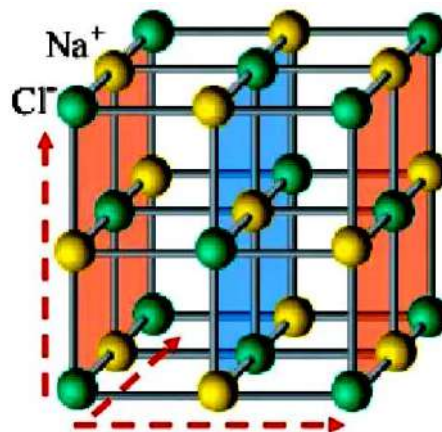


Рис. 3

3.5. Термодинамические потенциалы. Энергия Гиббса

В термодинамике вводятся особые функции состояния системы, убыль которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве определённой пары термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе.

Такие функции называют **термодинамическими потенциалами**.

Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) *внутренняя энергия* $U(S, V)$,
- 2) *энтальпия* $H(S, p) = U + p \cdot V$,
- 3) *энергия Гельмгольца* $F(T, V) = U - T \cdot S$,
- 4) *энергия Гиббса* $G(T, p) = H - T \cdot S = F + p \cdot V$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов.

Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, применяют термодинамические функции состояния, одной из которых является *изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)*.

Изменение **энергии Гиббса** для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (*энтальпийный фактор*);

$T\Delta S$ – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (*энтропийный фактор*);

ΔG – характеризует ту часть энергии, которую можно перевести в работу, и является термодинамическим критерием **самопроизвольного протекания процессов в прямом направлении** при $p, T = \text{const}$.

Формула для расчета ΔG реакции, протекающей в стандартных условиях:

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu_j \cdot \Delta G_{f, \text{прод}}^0 - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f, \text{исх}}^0,$$

где $\Delta G_{f, \text{прод}}^0$, $\Delta G_{f, \text{исх}}^0$ – значения стандартной энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, ν_j, ν_i – соответствующие продуктам и реагентам стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

В термодинамических расчетах используют значения энергии Гиббса, измеренные при стандартных условиях (ΔG° , кДж/моль). Данные величины приведены в справочниках термодинамических величин, некоторые представлены в приложении в таблице 2П.

Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования принята равной 0.

Рассчитав ΔG химической реакции, можно не производя экспериментов, дать ответ о принципиальной (термодинамической) возможности (или невозможности) ее протекания (рис. 4):

$\Delta G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении;

$\Delta G = 0$ – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta G > 0$ – реакция протекать самопроизвольно в прямом направлении не может.

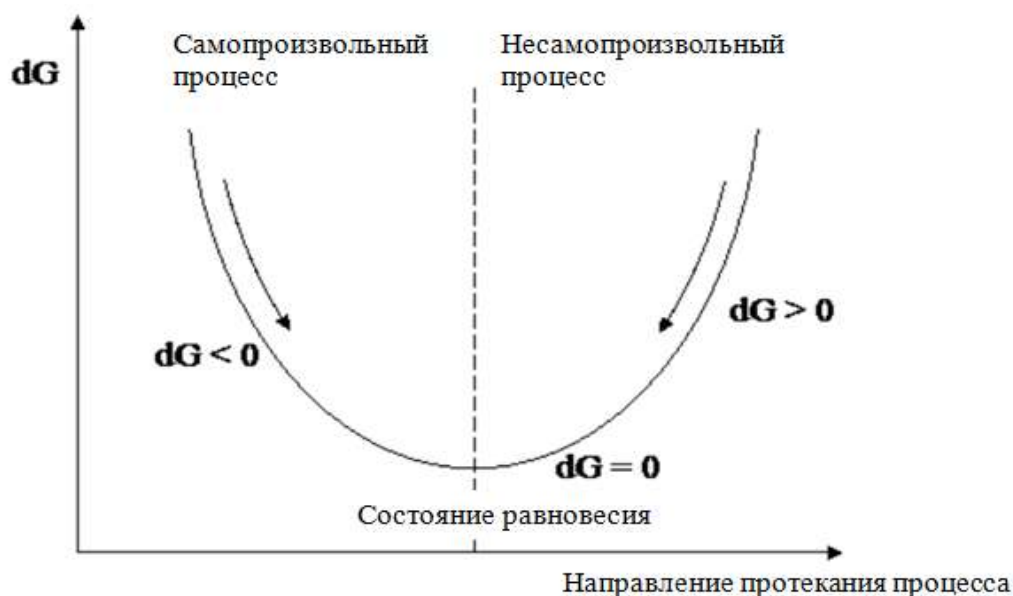


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса

Направление протекания реакций при различных знаках ΔH и ΔS суммарно можно выразить в таблице (табл. 3).

Таблица 3

Направление протекания реакций

Знак изменения функции			Возможность (невозможность) самопроизвольного протекания реакции	Пример реакции
ΔH	ΔS	ΔG		
–	+	–	Возможно при любых температурах	$C_6H_6 + 7,5O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$
+	–	+	Невозможно при любых температурах	$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$
–	–	\pm	Возможно при достаточно низких температурах	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$
+	+	\pm	Возможно при достаточно высоких температурах	$N_2O_4 = 2NO_2$

Для закрытых термодинамических систем наряду со свободной энергией Гиббса ΔG (изобарно-изотермический потенциал) в изохорных условиях ($V = \text{const}$) применяют функцию состояния системы **энергию Гельмгольца** (F) (изохорно-изотермический потенциал).

Энергия Гиббса – это та часть всей энергии системы, которую можно использовать для совершения максимальной работы.

Энергия Гельмгольца – это та часть внутренней энергии системы, также определяющая работоспособность, и может быть применена для совершения максимальной работы.

В химии энергия Гиббса имеет более широкое применение, чем энергия Гельмгольца, так как химические процессы чаще протекают при постоянном давлении, а не при постоянном объеме.

Энергия Гельмгольца находится по формуле:

$$F = U - T \cdot S.$$

Максимальная полная работа (как над средой, так и над внешними телами), которая может быть получена от системы *в изотермическом процессе*, равна убыли свободной энергии Гельмгольца в этом процессе:

$$A_{\text{max}} = -\Delta F.$$

Максимальная *полезная* работа системы равна:

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G.$$

Энергию Гиббса можно выразить через энергию Гельмгольца следующим образом:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S = F + p \cdot V.$$

Оба рассмотренных термодинамических потенциала являются функциями состояния, зависят от природы веществ – участников реакции, их массы и температуры. Абсолютные значения термодинамических потенциалов неизвестны, а для расчетов пользуются обычно изменениями потенциалов (ΔG и ΔF).

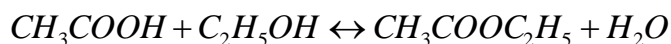
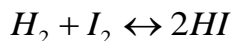
3.6. Химическое и термодинамическое равновесия.

Константа равновесия

Протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Через определенное время система достигнет минимума свободной энергии. Таким образом, *условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала.*

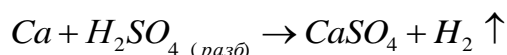
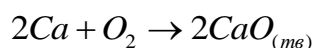
Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Как известно, многие химические реакции являются **обратимыми**, то есть могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном.



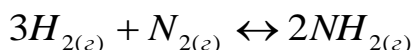
Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени.

Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.



Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли N реагирующих веществ.

Например, для реакции:



Константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

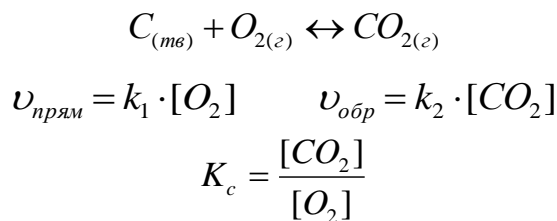
$$K_p = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \cdot P^3(H_2)} \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

K_c представляет собой *отношение произведений равновесных концентраций к произведению равновесных концентраций реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов*.

Равновесными концентрациями называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Парциальные давления и концентрации веществ в твердом и жидком состояниях принимаются за единицу, так как их химические потенциалы равны.

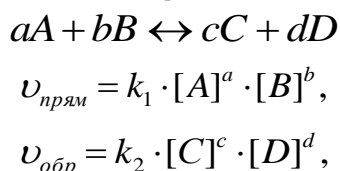
Например, для реакции:



Величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

В 1865 году Н. Н. Бекетовым и в 1867 году К. М. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован **закон действующих масс** (основное уравнение кинетики): *скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, то, используя закон действующих масс, выразим значение скоростей прямой ($v_{прям}$) и обратной реакций ($v_{обр}$):



где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации реагентов и продуктов обратимой реакции; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Приняв, что $v_{прям} = v_{обр}$, можно записать:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d,$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает **физический смысл константы равновесия**: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Если $K_c \gg 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов реакции, то есть положение равновесия смещено *в сторону прямой реакции*.

Если $K_c \ll 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, то есть положение равновесия смещено *в сторону обратной реакции*.

В случае, если состав системы изменяется во времени (то есть в системе протекает химическая реакция), необходимо учесть влияние изменения

состава на величину свободной энергии системы. Введем в некоторую систему бесконечно малое количество dn_i молей i -го компонента; это вызовет бесконечно малое изменение термодинамического потенциала системы. Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно малому количеству компонента, внесенному в систему, есть **химический потенциал** μ_i данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P,T},$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i.$$

Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i,$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента ($C_i = 1$ моль/л), R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль · К)), T – температура (К).

Для изобарно-изотермического процесса получаем:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Полученное выражение есть **изотерма химической реакции**. Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение термодинамического потенциала равно нулю, получаем:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

При использовании десятичного логарифма эту зависимость можно записать следующим образом:

$$\Delta G = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG , вычислить константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия рассчитать ΔG реакции.

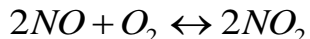
Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG (ΔF) при переходе из любого состояния системы в равновесное, то есть ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов.

Влияние внешних условий на химическое равновесие

1. Влияние изменения концентрации.

Введение в равновесную систему дополнительных количеств любого из реагирующих веществ ускоряет ту реакцию, в которой оно расходуется.

Например, в реакции:



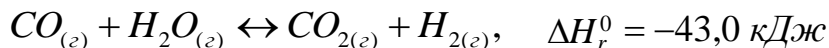
повышение концентраций NO или O₂ смещает равновесие вправо, повышение концентрации NO₂ – влево. Равновесие смещается вправо также при уменьшении концентрации NO₂, а при уменьшении концентрации NO или O₂ – влево.

2. Влияние температуры.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.

Таким образом, для того, чтобы судить о влиянии температуры на химическое равновесие, необходимо знать тепловой эффект реакции.

Например, реакция:



характеризуется отрицательным значением стандартной энтальпии, следовательно, прямая реакция является экзотермической, обратная – эндотермической. Таким образом, при увеличении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической, то есть, обратной реакции, а уменьшение температуры сместит равновесие в сторону экзотермической (прямой) реакции.

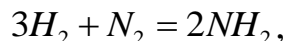
3. Влияние давления.

Изменение давления оказывает существенное влияние только на реакции, протекающие в газовой фазе.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей (молекул) газа.

Действительно, уменьшение общего числа молекул в газовой смеси влечет за собой уменьшение давления в системе, что в свою очередь, ослабляет внешнее воздействие.

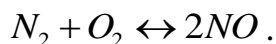
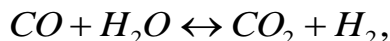
Так, уравнение обратимого процесса:



показывает, что из четырех молекул в левой части (одной молекулы азота и трех молекул водорода) образуются две молекулы аммиака. Таким образом, повышение давления смещает равновесие вправо, а понижение давления – влево.

В тех случаях, когда в результате реакции число молекул остается постоянным, равновесие при изменении давления не смещается.

К таким реакциям относятся, например:



Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает принцип смещения равновесия, называемый также **принципом Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

3.7. Биоэнергетика и термодинамика

Науку, изучающую трансформацию энергии в живых системах, называют **биоэнергетикой**. Теоретической базой биоэнергетики является химическая термодинамика.

Биоэнергетика занимается количественным изучением превращений энергии в биологических системах. Биологические превращения энергии подчиняются законам термодинамики.

Применение I закона термодинамики к живым организмам:

- живой организм – открытая система;
- энергия не продуцируется организмом, а выделяется при окислении питательных веществ;
- энергия пищи накапливается в организме постепенно в виде химической энергии макроэнергетических связей (АТФ и др.), а не в виде теплоты;
- по мере необходимости энергия макроэнергетических связей расходуется на совершение всех видов работ.

Виды работ в организме:

- сокращение мышечных волокон;
- активный перенос веществ через клеточные мембраны;
- химическая работа по синтезу органических соединений, входящих в состав тканей организма.

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии (рис. 5).

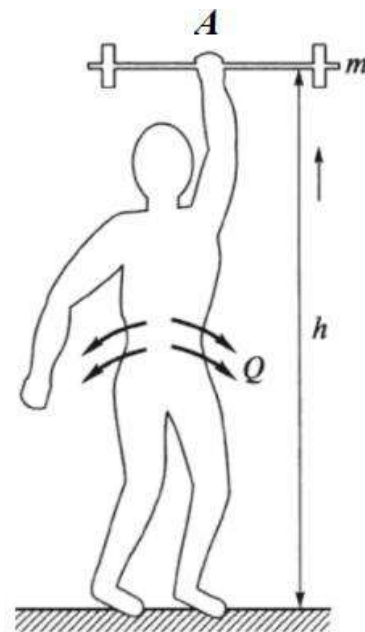


Рис. 5. Термодинамика процессов при совершении человеком механической работы поднятия тяжести: A – механическая работа; Q – теплота при поднятии человеком гантели массой m на высоту h

Основное значение второго начала состоит в предсказании направления протекания процессов в биологической системе.

Второе начало термодинамики для открытых систем теперь может быть сформулировано так: *в открытых системах внутреннее изменение энтропии всегда положительно, а внутреннее изменение свободной энергии всегда отрицательно.*

Биологическая система может удерживаться в неравновесном состоянии за счет того, что она отдает произведенную при необратимых процессах энтропию в окружающую среду или, как говорят, получает «негэнтропию» (отрицательную энтропию) из окружающей среды.

Организм питается свободной энергией окружающей среды:

$$\Delta G = \Delta U + T \cdot (-\Delta S) + p\Delta V,$$

где $T \cdot (-\Delta S)$ – негэнтропия.

Термодинамика открытых систем была разработана И. Р. Пригожиным и др. Полное изменение энтропии ΔS открытой системы складывается из изменения энтропии ΔS_i за счет внутренних необратимых процессов и изменения энтропии ΔS_e за счет обмена веществом и энергией с окружающей средой:

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_e.$$

В общем случае для открытой системы ΔS может быть больше, меньше или равно 0 и в разные моменты времени имеет разное значение. Поэтому ввели величину (dS/dt) , названную *производством энтропии*.

Уравнение Пригожина для открытых систем:

$$(dS/dt) = (dS/dt)_i + (dS/dt)_e.$$

Теорема Пригожина: *в стационарном состоянии производство энтропии имеет постоянное и минимальное из всех возможных значение.*

$$(dS/dt)_i > 0 = \text{const} \rightarrow \min.$$

В приложении к живому организму закон сохранения энергии можно сформулировать так: количество теплоты, которое выделяется в организме при усвоении пищи используется на компенсацию затраты теплоты в окружающую среду и на совершаемую организмом работу, то есть $Q = q + A$.

Предполагается, что теплотзатрата организма человека при условии умеренного климата в среднем равна 7100 кДж в сутки. Если при этом добавить работу $A = 2500\text{--}3340$ кДж эквивалентное совершенной организмом механической работе, получим суточную затрату энергии порядка 9600–10450 кДж. Если совершается физическая работа, затрата энергии

увеличивается до 25000 кДж в сутки. Эта затрата энергии должна восполняться с помощью пищевых продуктов.

Пища включает главным образом жиры, белки, углеводы, минеральные соли, витамины, воду. Энергию дают, в основном, жиры, белки, углеводы (табл. 4).

Таблица 4

Энергетическая ценность для разных классов веществ

Компонент пищи	кДж/г	ккал/г
Жиры	38,9	9,29
Белки	17,2	4,1
Углеводы	17,2	4,1

Энергетическая ценность продуктов питания (калорийность) – расчетное количество тепловой энергии (измеряемое в калориях или джоулях), которое вырабатывается организмом человека или животных при усвоении (катаболизме) съеденных продуктов. Зависит от химического состава пищи (количества белков, жиров, углеводов и других веществ). Энергетическая ценность как правило указывается на упаковке любых продуктов, изготавливаемых промышленностью.

Для продуктов питания энергетическая ценность обычно указывается из расчёта на 100 г продукта, либо на 100 мл напитков, включает сведения о количестве трёх основных компонентов – БЖУ (белки, жиры, углеводы) и общую энергетическую ценность. Содержание БЖУ представлено в граммах, а калорийность – в ккал и кДж (1 ккал = 4,18 кДж).

Калорийность пищи рассчитывают посредством её сжигания в калориметре. При этом калорийность одного и того же продукта в разных таблицах может отличаться. Это связано с разными климатическими условиями и методами выращивания растений и животных.

Применение законов термодинамики в биоэнергетике важно для: составления норм потребления продуктов для разных групп населения, изучения тепловых эффектов различных биохимических реакций *in vitro*, исследования физиологических процессов в клетке, изучение различных патологических явлений путем сравнения энергетики здоровых и больных клеток, разработки диагностики и методов лечения заболеваний, расчета энергетической ценности практически любых продуктов питания.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое термодинамика? Дайте определение.
2. Дайте определение основным понятиям термодинамики: система, процесс, фаза, параметры, функции, работа, теплота.
3. Какие параметры называют экстенсивными и интенсивными?
4. Какую функцию называют функцией состояния?
5. Почему работа и теплота не являются функциями состояния?
6. Первое начало термодинамики: постулаты и математическое выражение.
7. Как вычисляется изменение внутренней энергии?
8. Что называют энтальпией?
9. Какая величина называется стандартной энтальпией образования сложного вещества? Какое численное значение имеет она для простых веществ.
10. Что понимают под стандартными условиями?
11. Что называют термохимическим уравнением?
12. Закон Гесса и следствия из него.
13. Как рассчитывается тепловой эффект химической реакции?
14. Второе начало термодинамики: постулаты и математическое выражение.
15. Дайте определения самопроизвольного и вынужденного процессов.
16. Что такое энтропия? Стандартная энтропия?
17. Что такое термодинамическая вероятность?
18. В чем заключается третий закон термодинамики?
19. Дайте определение термодинамическим потенциалам.
20. Энергия Гиббса. Критерии самопроизвольности процессов: энтальпийный и энтропийный факторы. Физический смысл энергии Гиббса.
21. Какое уравнение связывает изменения свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции между собой?
22. Когда применяют энергию Гельмгольца?
23. Что называют термодинамическим равновесием? Химическим равновесием?
24. Что такое константа равновесия? Способы ее выражения, физический смысл.
25. Влияние внешних условий на химическое равновесие.
26. Как связаны биоэнергетика и термодинамика?
27. Что понимают под энергетической ценностью продуктов питания?

4. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

4.1. Основные понятия

Напомним, что *раствор* – это гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более веществ, называемых **компонентами**.

Характерной особенностью растворов является то, что составляющие их компоненты присутствуют в них в виде отдельных молекул или ионов, которые равномерно распределяются по всему объему системы. В связи с этим в растворах отсутствует поверхность раздела между веществами и не протекают поверхностные явления, приводящие к значительному увеличению внутренней энергии. Такие растворы называются иначе **истинными**. Они являются термодинамически устойчивыми, образуются самопроизвольно и могут существовать неограниченно долгое время, если не изменять их количественный состав и условия хранения.

Истинные растворы в зависимости от своего агрегатного состояния подразделяются на газообразные, твердые и жидкие.

Газообразные растворы называются также газовыми смесями. Примером такой смеси может служить земная атмосфера, состоящая, главным образом, из азота и кислорода, а также некоторых других веществ, присутствующих в значительно меньших количествах (углекислого газа, водяных паров, благородных газов и т.д.).

Твердыми растворами являются многие сплавы металлов, некоторые неорганические минералы. Образуются твердые растворы при кристаллизации расплавов.

Наибольшее распространение в природе и в жизнедеятельности человека получили **жидкие растворы**. Они, в свою очередь, подразделяются на растворы газов в жидкостях, жидкостей в жидкостях и растворы твердых веществ в жидкостях.

Различают также растворы **низкомолекулярных соединений (НМС)** и растворы **высокомолекулярных соединений (ВМС)**.

При характеристике составных частей жидких растворов используют понятия **растворитель** и **растворенное вещество**.

Растворитель – это компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, а при одинаковом агрегатном состоянии компонентов находится в избытке.

Растворенное вещество – это компонент раствора, который изменяет свое агрегатное состояние при образовании раствора или взят в недостатке.

Все растворители делятся на неорганические и органические. Растворители органической природы разделяют на **полярные** (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты) и **неполярные** (гексан, бензол, четыреххлористый углерод).

Важнейшим неорганическим растворителем (а в случае биологических систем – единственным) является вода. Это обусловлено такими свойствами воды, как полярность, низкая вязкость, склонность молекул к ассоциации, относительно высокие температуры кипения и плавления.

Вода является универсальным растворителем для веществ самой различной природы и составляет основную часть внутренней среды человеческого организма. В зависимости от возраста человека на долю воды в его теле может приходиться от 80 до 50 % по массе. При этом важнейшие биологические жидкости (кровь, лимфа, моча, слюна, пот и т.д.) содержат в своем составе различные растворенные вещества: неорганические соли, белки, углеводы, аминокислоты и другие гетеро- и полифункциональные органические соединения. В водной среде в живых организмах протекают многочисленные биохимические реакции. Усваивание пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Это облегчает их дальнейшую транспортировку биологическими жидкостями к органам и тканям. Выведение из организма метаболитов также осуществляется путем перевода их в растворенное состояние.

Склонность вещества растворяться в том или ином растворителе можно определить, используя простое эмпирическое правило: *подобное растворяется в подобном*.

К твердым растворам и газовым смесям понятия растворитель и растворенное вещество не применяют.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС на три класса – растворы электролитов, неэлектролитов и амфолитов (амфотерных электролитов).

Растворы электролитов – растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот и оснований. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы амфолитов – растворы веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному и по основному типу. Например, растворы $\text{Al}(\text{OH})_3$, глицина.

Основными независимыми переменными в теории растворов являются **концентрация, температура и давление**.

*Свойства растворов, которые зависят только от концентрации компонентов, но не зависят от их природы, называются **коллигативными**.*

К **коллигативным** свойствам растворов относят:

- 1) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 2) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (кристаллизации) растворов по сравнению с чистым растворителем;
- 3) осмотическое давление раствора.

Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а также его степени диссоциации или показателя ассоциации.

Для стоматологов наибольший интерес, с точки зрения растворов, представляет слюна, которая представляет собой динамичную среду с процессами, обуславливающими физиологическое функционирование зубов и слизистой оболочки полости рта. Это сложная по составу смесь, комплексный секрет. Смешанная слюна (ротовая жидкость) образуется слюнными железами.

Химический состав слюны

Слюна – это первый пищеварительный сок. Слюна человека имеет вид вязкой, опалесцирующей жидкости, несколько мутноватой благодаря наличию в ней клеточных элементов. В норме pH слюны находится в интервале 6,8–7,4. Установлено, что кислотность слюны зависит от скорости слюноотделения и при больших ее значениях способна достигать $pH=7,8$.

Слюна состоит из воды и растворенных в ней органических и минеральных веществ (схема 2).

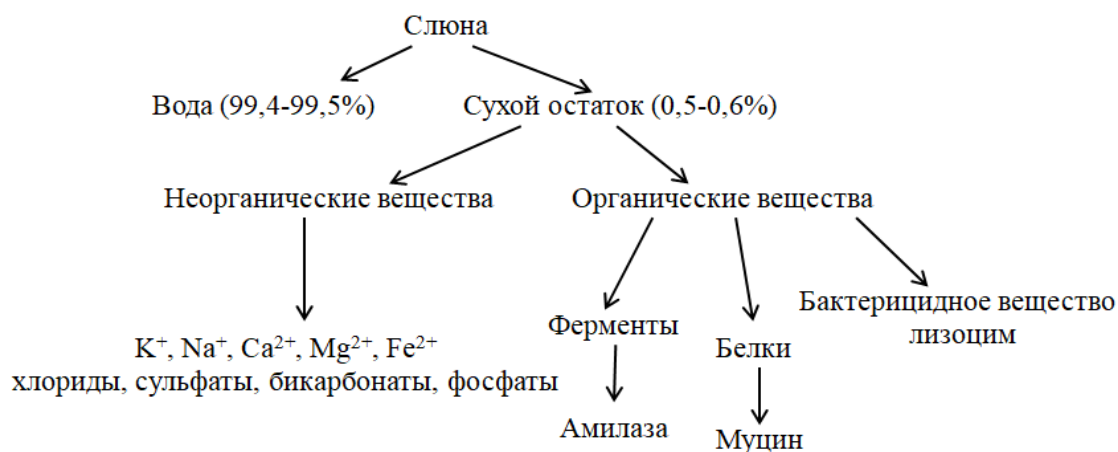


Схема 2. Химический состав слюны

Вода. Составляет более 98,5 % всего секрета. В ней растворены все действующие вещества: ферменты, соли и др. Основная функция – увлажнить пищу и растворить вещества, находящиеся в ней для облегчения дальнейшего продвижения пищевого комка по ЖКТ и переваривания.

Соли различных кислот (микроэлементы, катионы щелочных металлов). Являются буферной системой, которая способна сохранить необходимую кислотность пищевого комка перед попаданием его в среду желудка

Муцин. Вещество, которое склеивает отдельные частицы пищи и формирует пищевой комок.

Лизоцим. Естественный протектор, обладающий бактерицидными свойствами. Способен обеззараживать пищу, обеспечивает защиту ротовой полости от болезнетворных микроорганизмов.

Ферменты. Ферментативная система способна начать переваривание пищи и подготовить к дальнейшей обработке в желудке и кишечнике. Расщепление пищи начинается с углеводных компонентов, так как дальнейшая обработка может потребовать энергетических затрат, которые и обеспечивают сахара.

В сутки у взрослого человека выделяется до 2 л слюны. Элементный баланс смешанной слюны подвержен значительным колебаниям в зависимости от генетических, гендерных, временных, биологических, социальных и климатических факторов. Изменение концентрации микроэлементов слюны наблюдается при интенсивных физических нагрузках. В утренние часы в слюне достоверно выше концентрация ионов Al, Si, Na и Mg, а в вечерние часы – ионов K, Ca, P, Fe, Mn, Se, Zn, Si, Ni, Cr и Sr. Содержание ионов в слюне также может зависеть от возраста. Содержание фтора в слюне зависит от содержания этого микроэлемента в питьевой воде (концентрация фтора в слюне увеличивается при высокой концентрации в воде, примерно в 2 раза, но в целом остается на очень низком уровне).

Основные биогенные элементы

Среди неорганических веществ слюны важнейшее значение имеют кальций, фосфор, магний и фтор, то есть компоненты, которые участвуют в поддержании физиологического состояния эмали, благодаря существованию динамического равновесия между эмалью и слюной (рис. 6).

Кальций. Содержание кальция в слюне колеблется в пределах от 0,6 ммоль/л до 3,0 ммоль/л. Основным источником кальция в слюне являются подчелюстные железы. В среднем они выделяют до 75 % всего кальция, содержащегося в ротовой жидкости. Максимальная концентрация приходится на средний возраст.

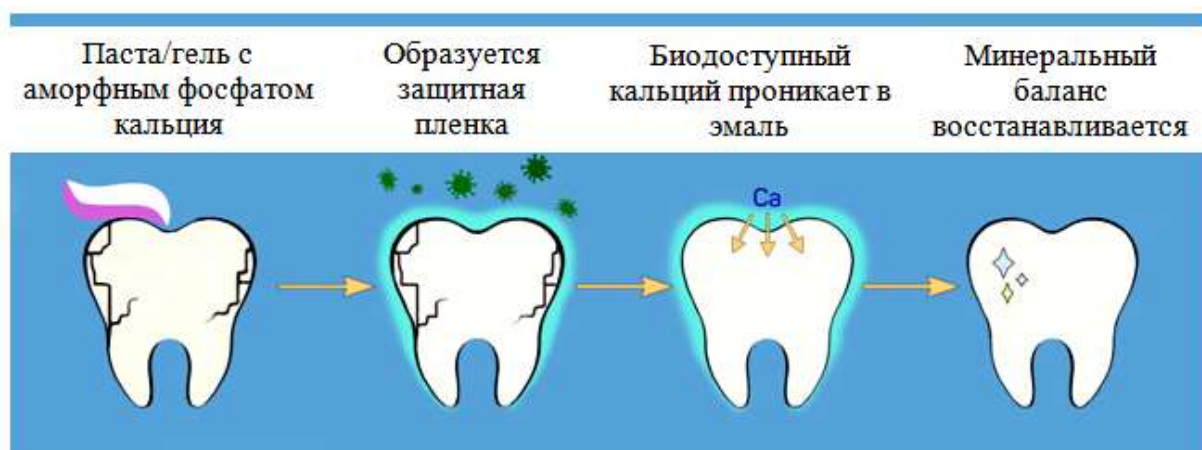


Рис. 6

Фосфор. В слюне фосфор в основном представлен в виде неорганических соединений (95 %) и лишь около 5 % в виде органических фракций. Основным источником фосфора в ротовой жидкости являются нижнечелюстные железы, их секрет содержит концентрации фосфора до 9 ммоль/л. В комбинации с фосфатами и с некоторыми органическими компонентами слюны соли кальция в определенных ситуациях могут откладываться на зубном налете, образуя зубной камень, играющий особую роль в развитии патологии пародонта.

Кальций и фосфор образуют в слюне химические соединения в виде гидроксиапатитов (табл. 5).

Таблица 5

Примеры фосфорно-кальциевых солей в организме

Фосфаты кальция	Название	Локализация в тканях
$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$	Гидроксиапатит кальция	Эмаль, дентин, кость, камни в почках, кальцификация мягких тканей, зубной камень
$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot (H_2O)_5$	Октокальцийфосфат	Зубные и почечные камни
$CaHPO_4 \cdot (H_2O)_2$	Брушит	Зубные камни, кальцификация хрящей, кристаллы мочи
$Ca_9Mg(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$	Магниевый апатит	Зубные, почечные, слюнные камни, кариес дентина, артриты, кальцификация мягких тканей
$Ca_2P_2O_7 \cdot (H_2O)_2$	Кальцийпирофосфат дигидрат	Отложения солей при подагре
$Ca_{10}(PO_4)_4(CO_3)_3 \cdot (OH)_2$	Карбонатный апатит	Кость, дентин, зубной камень

В смешанной слюне содержание **магния** колеблется в пределах 0,4–0,9 ммоль/л. Концентрация магния в ней увеличивается с возрастом. Содержание магния так же как и кальция в слюне зависит от скорости слюноотделения, но в отличие от Ca^{2+} – обратно пропорционально: с увеличением скорости саливации уровень магния уменьшается. Ионы магния являются активаторами большой группы клеточных и внеклеточных ферментов.

Фториды. Содержание фторида в слюне составляет 0,007–0,024 ммоль/л. Из-за высокой реактивности фтор не встречается в природе в виде свободного элемента.

Попадая в организм в очень небольших количествах, ионы фтора довольно равномерно распределяются в тканях, не вступая в какие-либо реакции, легко выводятся из организма.

Аккумулировать F^- способны только кости и зубы. В костях заключено около 99 % фторидов всего тела.

Флюороз – поражение зубной эмали, связанное с постоянным и длительным попаданием в организм избыточного количества фтора.

В отсутствии централизованной коррекции потребления фторидов путем фторирования питьевой воды главным средством профилактики кариеса становится использование фторированных зубных паст.

Проникая в зубную эмаль, фтор ускоряет усвоение кальция и фосфора, укрепляя и восстанавливая поверхность зуба: молекулы фтора соединяются с гидроксиапатитом, образуя гидроксифторапатит – минерал, устойчивый к действию кислот (рис. 7).

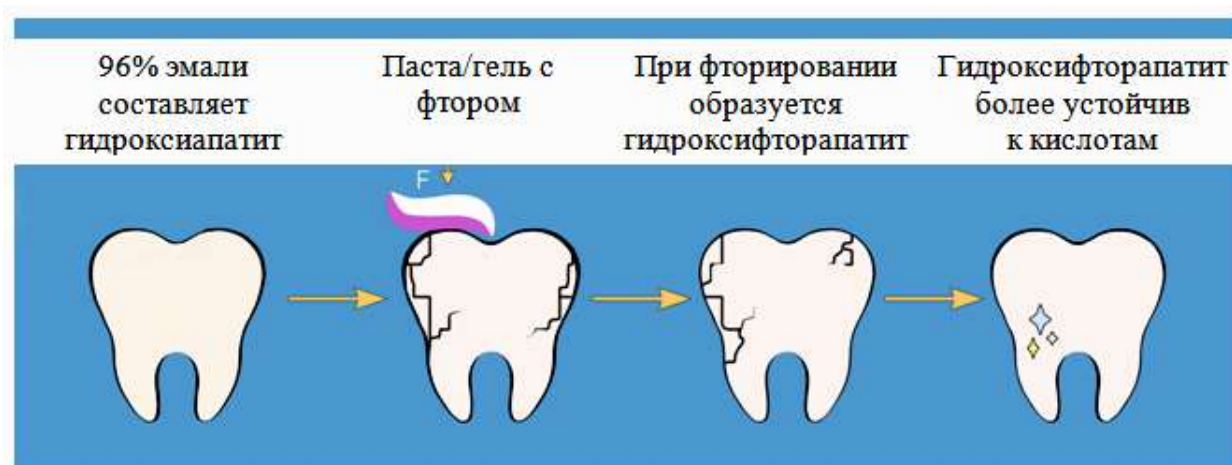


Рис. 7

4.2. Первый закон Рауля. Растворы неэлектролитов

4.2.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью называется **насыщенным**.

Давление пара *над раствором* нелетучего вещества в каком-либо растворителе всегда ниже, чем *над чистым растворителем* при одной и той же температуре. Согласно **I закону Рауля**, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества равно мольной доле растворенного вещества**:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_B + n_A} = N_B,$$

где P_A – давление насыщенного пара растворителя над раствором (*атм; Па; мм. рт. ст.*); P_A^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем (*атм; Па; мм. рт. ст.*); $P_A^0 - P_A$ – абсолютное понижение давления пара над раствором (*атм; Па; мм. рт. ст.*); $\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$ – относительное понижение давления пара над раствором; n_B – количество растворенного вещества (*моль*); n_A – количество растворителя (*моль*); N_B – мольная доля растворенного вещества.

Когда оба компонента идеального раствора *летучие*, то закон Рауля справедлив для каждого из них. Кроме того, для парциальных давлений компонентов пара и концентраций компонентов в жидкости справедливы следующие соотношения:

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B,$$

$$P = P_A + P_B,$$

где P – общее давление над раствором.

Закон Рауля точно соблюдается только для *идеальных* растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленнее раствор, тем более он приближается к идеальному.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные *фазовые переходы* (рис. 8).

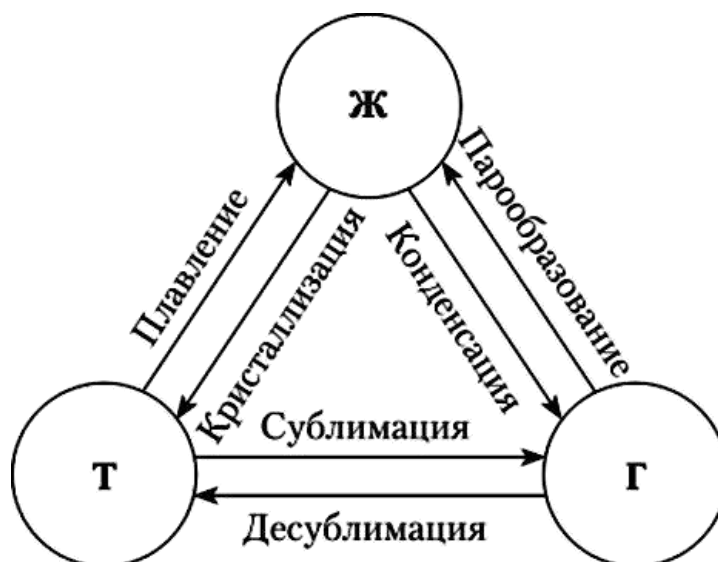


Рис. 8. Фазовые переходы

Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – парообразование и твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

4.3. Второй закон Рауля

Тот факт, что давление паров над раствором отличается от давления паров над чистым растворителем, существенно влияет на процессы кристаллизации и кипения. Из первого закона Рауля выводятся **два следствия**, касающиеся понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов, которые в объединённом виде известны как **второй закон Рауля**.

4.3.1. Температура замерзания (кристаллизации) разбавленных растворов

Условием кристаллизации является равенство давления насыщенного пара растворителя над раствором давлению пара над твёрдым растворителем.

Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, это равенство всегда будет достигаться при температуре более низкой, чем температура замерзания растворителя.

Разность между температурой кристаллизации растворителя $T_{\text{зам}}^{\circ}$ и температурой начала кристаллизации раствора $T_{\text{зам}}$ есть понижение температуры кристаллизации.

Понижение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально *моляльной* концентрации раствора.

$$T_{зам}^0 - T_{зам} = \Delta T_{зам} = K \cdot C_m$$

Поскольку по мере кристаллизации растворителя из раствора концентрация последнего возрастает, растворы не имеют определённой температуры замерзания и кристаллизуются в некотором интервале температур.

4.3.2. Температура кипения разбавленных растворов

Жидкость кипит при той температуре, при которой общее давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Если растворённое вещество нелетуче, то общее давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению паров растворителя.

В этом случае давление насыщенных паров над раствором при любой температуре будет меньше, чем над чистым растворителем, и равенство его внешнему давлению будет достигаться при более высокой температуре.

Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества $T_{кип}$ всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении $T_{кип}^0$.

Повышение температуры кипения бесконечно разбавленных растворов нелетучих веществ не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально *моляльной* концентрации раствора

$$T_{кип} - T_{кип}^0 = \Delta T_{кип} = E \cdot C_m$$

Криоскопическая и эбулиоскопическая константы

Коэффициенты пропорциональности K и E в приведённых выше уравнениях — соответственно, криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, имеющие *физический смысл* понижения температуры кристаллизации и повышения температуры кипения раствора с концентрацией 1 моль/кг.

Значения криоскопических и эбулиоскопических констант некоторых растворителей приведены в таблице 6.

Таблица 6

Физико-химические характеристики растворителей

Растворитель	Температура кипения, °C	Температура кристаллизации, °C	Эбулиоскопическая константа, К·кг/моль.	Криоскопическая константа, К·кг/моль.
Вода	100	0	0,52	1,86
Бензол	80,1	5,5	2,56	5,10
Этанол	78,4	-114,15	1,16	1,99
Ацетон	56,2	-95,35	1,50	2,40
Хлороформ	61,2	-63,5	4,90	3,90
Диэтиловый эфир	34,5	-116,2	2,02	1,79
Камфора	204	179	5,95	39,7

Следствия из закона Рауля позволяют также решить и обратную задачу: зная величину $\Delta T_{\text{кип}}$ (или $\Delta T_{\text{зам}}$) можно рассчитать молярную массу растворенного вещества $M(x)$:

$$M(x) = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m(p - \text{ля})}, [\text{г} / \text{моль}],$$

$$M(x) = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m(p - \text{ля})}, [\text{г} / \text{моль}].$$

4.4. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов

Осмос – это самопроизвольный процесс перехода растворителя через полупроницаемую мембрану из *менее* концентрированного раствора в *более* концентрированный раствор. Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления.

Осмотическое давление $\pi(P_{\text{осм}})$ – это то давление, которое надо приложить к раствору, чтобы *осмос прекратился*.

Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры и **молярной** концентрации раствора C_M и может быть рассчитано по уравнению:

$$\pi = C_M RT .$$

Это уравнение представляет собой принцип Я. Х. Вант-Гоффа: осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном

состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

Физические механизмы осмоса лежат в основе дезинтоксикационного, гипотензивного, диуретического и желчегонного действия гипертонических растворов лекарственных веществ – таких, например, как 3–10% раствор хлорида натрия, 25% раствор сульфата магния, 30% раствор тиосульфата натрия, 10–40% растворы глюкозы. При местном применении гипертонические растворы, в частности раствор хлорида натрия, оказывают противомикробное и противовоспалительное действие. Под их влиянием микробные клетки теряют воду, сморщиваются, жизнедеятельность их резко снижается; при воспалительных процессах уменьшаются гиперемия и отек.

Осмоз играет важную роль в регуляции водно-солевого обмена и поддержании концентрации ионов различных веществ в жидкостях внутренней среды организма на постоянном уровне. Путем осмоса осуществляется транспорт воды через эпителий кишечника, через эпителий почечных канальцев в процессе концентрации мочи, обмен воды между тканевой жидкостью и кровью.

Осмоз обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления.

Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы (рис. 9).

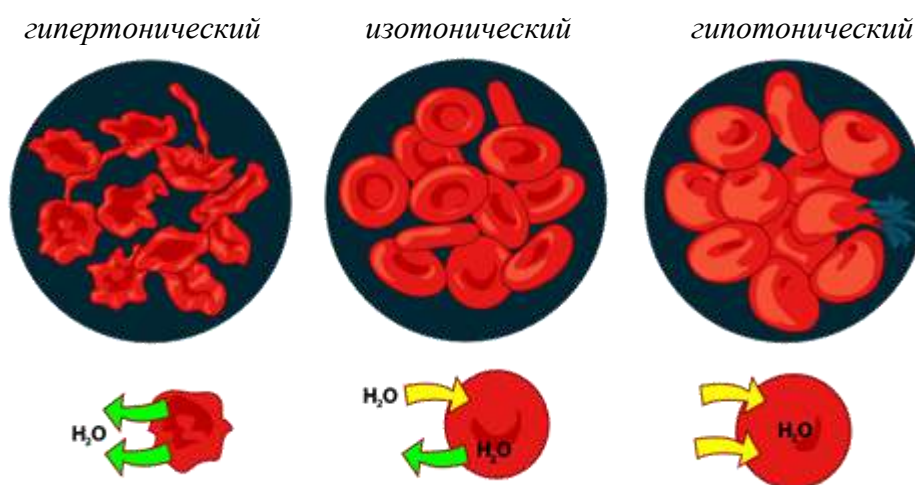


Рис. 9. Влияние осмотического давления на эритроциты

Изотонический раствор – раствор, имеющий осмотическое давление, равное внутриклеточному. Изотонические растворы – водные растворы, изотоничные плазме крови.

Гипертонический раствор – раствор, имеющий *большую* концентрацию вещества по отношению к внутриклеточной.

Гипотонический раствор – раствор, имеющий меньшее осмотическое давление по отношению к другому, то есть обладающий меньшей концентрацией вещества, не проникающего через мембрану.

При введении большого количества гипертонического раствора ($P_{\text{раствора}} > P_{\text{внутри клетки}}$) вода через полупроницаемую клеточную оболочку выходит из клетки. Клетка теряет воду, эритроциты сморщиваются. Это явление называется *плазмолиз*. Гипертонические растворы иногда вводят для снятия отеков.

При введении большого количества гипотонического раствора в результате разности давлений ($P_{\text{раствора}} < P_{\text{внутри клетки}}$) вода пойдет в клетку. Клетка разбухает, клеточная оболочка лопается и клетка гибнет. Это явление называется *лизис*. Если лопаются эритроциты – *гемолиз*. Поэтому воду и гипотонические растворы нельзя вводить внутривенно. Такие растворы необходимо изотонировать. Внутримышечное и подкожное введение неизотонических растворов вызывает боль. Требование изотоничности предъявляется также к глазным растворам и каплям.

Если поместить растительную клетку в *гипотонический раствор*, вода путём осмоса поступает в клетку; протопласт при этом увеличивается в объёме и оказывает давление на сравнительно жёсткую клеточную стенку. Этот процесс называется *тургором* (рис. 10).

Тургорное давление препятствует дальнейшему поступлению воды в клетку. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придаёт растениям прочность и устойчивость.

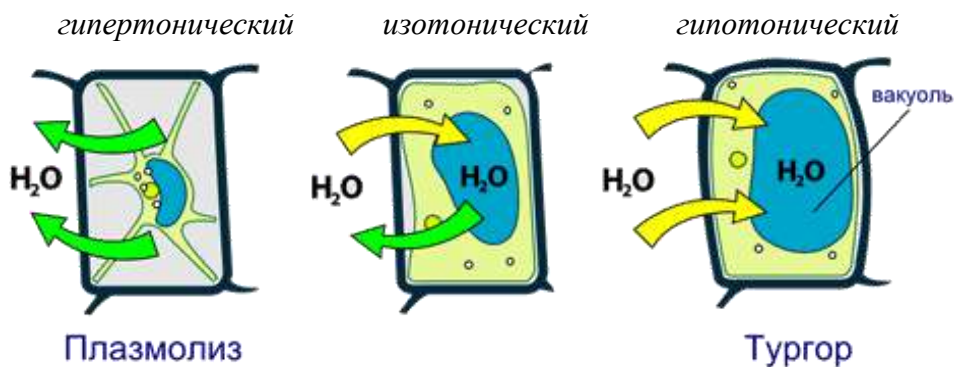


Рис. 10. Тургор

Очевидно, что изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембрану, выражают через **осмолярность (осмоляльность)**.

Осмолярностью раствора называется суммарная концентрация всех кинетически активных частиц в растворе, определяющих его осмотическое давление.

Животные клетки имеют систему защиты, основанную на *осморегуляции*; организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови человека при 310 К (37 °С) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же осмотическое давление имеет 0,9%-ный раствор хлорида натрия. Физиологический раствор, изотоничный крови, широко применяется в медицине.

Гипертонические растворы применяются для комплексного лечения острых и хронических воспалительных заболеваний носа, горла и гортани; при воспалении слизистой полости рта (стоматит, пародонтит). Классический раствор для полоскания с максимальным антисептическим эффектом снимает воспаления, уменьшает боль и кровоточивость, дезинфицирует десны и слизистую оболочку рта.

4.5. Понятие активности растворенного вещества

Если концентрация растворенного вещества не превышает 0,1 моль/л, раствор неэлектролита обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому последним обычно можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно и для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества, а также частиц растворенного вещества между собой, вводится эмпирическая величина, заменяющая концентрацию – *активность* (эффективная концентрация) a , связанная с концентрацией через *коэффициент активности* f , который является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a = f \cdot C.$$

Как правило, коэффициент активности меньше единицы (при малых концентрациях считают $f = 1$ и $a = C$). Необходимо отметить, что активность компонента не прямо пропорциональна его концентрации – коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации.

4.6. Диффузия

Диффузия – процесс перемещения вещества из области с *высокой* концентрацией в область с *низкой* концентрацией, приводящий к самопроизвольному выравниванию их концентраций по всему занимаемому объёму (противоположно направлению вектора градиента концентрации).

Градиент концентрации или концентрационный градиент – это векторная физическая величина, характеризующая величину и направление наибольшего изменения концентрации какого-либо вещества в среде (рис. 11).

Самым известным примером диффузии является перемешивание газов (распространение запахов) или жидкостей (если в воду капнуть чернил, то жидкость через некоторое время станет равномерно окрашенной).

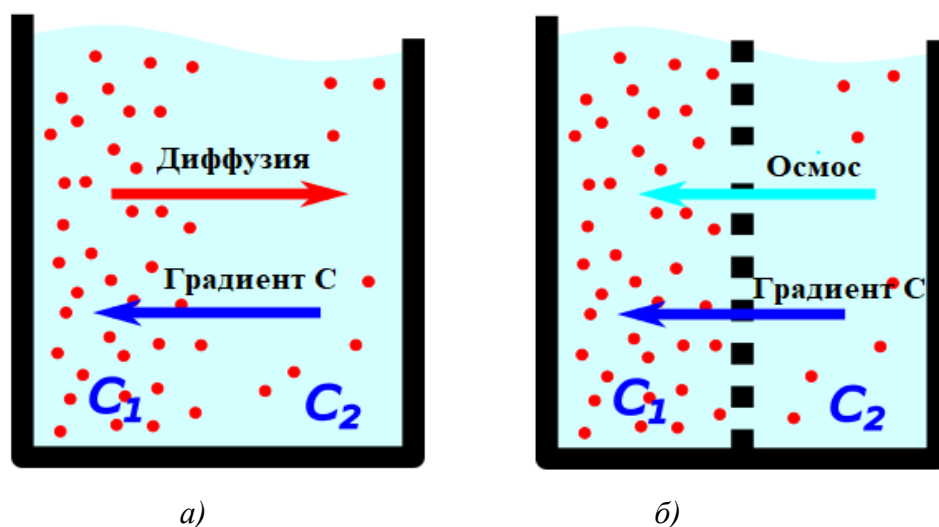


Рис. 11. Градиент концентраций:

а) диффузия: диффузионный поток растворённого вещества направлен против градиента концентрации; б) осмос: поток растворителя, направлен по градиенту концентрации

Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, ещё медленнее в твёрдых телах, что обусловлено характером теплового движения частиц в этих средах.

Процессы диффузии имеют большое значение для человека и природы: питание, дыхание животных и растений; проникновение кислорода из крови в ткани человека. Газообмен в легких осуществляется в результате диффузии кислорода из альвеолярного воздуха в кровь и углекислого газа из крови в альвеолярный воздух. Диффузия газов происходит в результате разности их концентраций в крови и в воздухе.

После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях. Количество вещества,

переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется *скоростью диффузии*.

Первое количественное описание процессов диффузии было дано немецким физиологом А. Фиком в 1855 году. Газообмен осуществляется путем простой диффузии по закону Фика: **скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.**

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где $\Delta n/\Delta t$ – скорость диффузии, *моль/с*; S – площадь поверхности, м^2 ; $\Delta C/\Delta x$ – градиент концентрации, *моль/м*; D – коэффициент пропорциональности, $\text{м}^2/\text{с}$, называемый *коэффициентом молекулярной диффузии* вещества, или просто *коэффициентом диффузии*.

Знак «минус» в правой части уравнения, описывающего закон Фика, указывает на то, что молекулярная диффузия всегда протекает в направлении уменьшения концентрации распределяемого компонента.

Коэффициент диффузии численно равен массе вещества, которое диффундирует в единицу времени через единицу площади при градиенте концентраций, равном 1 (*физический смысл величины D*).

Коэффициент диффузии сферических частиц определяют по уравнению Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – абсолютная температура, К ; N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; η – вязкость среды, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$; r – радиус диффундирующей частицы, м .

Из этих уравнений следует, что:

- скорость диффузии будет возрастать при повышении температуры;
- скорость диффузии уменьшается при увеличении вязкости растворителя, при увеличении размера диффундирующих частиц.

Причем, с увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, а затем – вращательное. Если молярная масса увеличивается, тогда коэффициент диффузии уменьшается. В этом случае скорость диффузии также уменьшается.

Процесс диффузии находит широкое применение в **стоматологии**.

Диффузионные процессы широко реализуются в ротовой полости в процессах минерализации, деминерализации и реминерализации твердых тканей зуба (рис. 12).

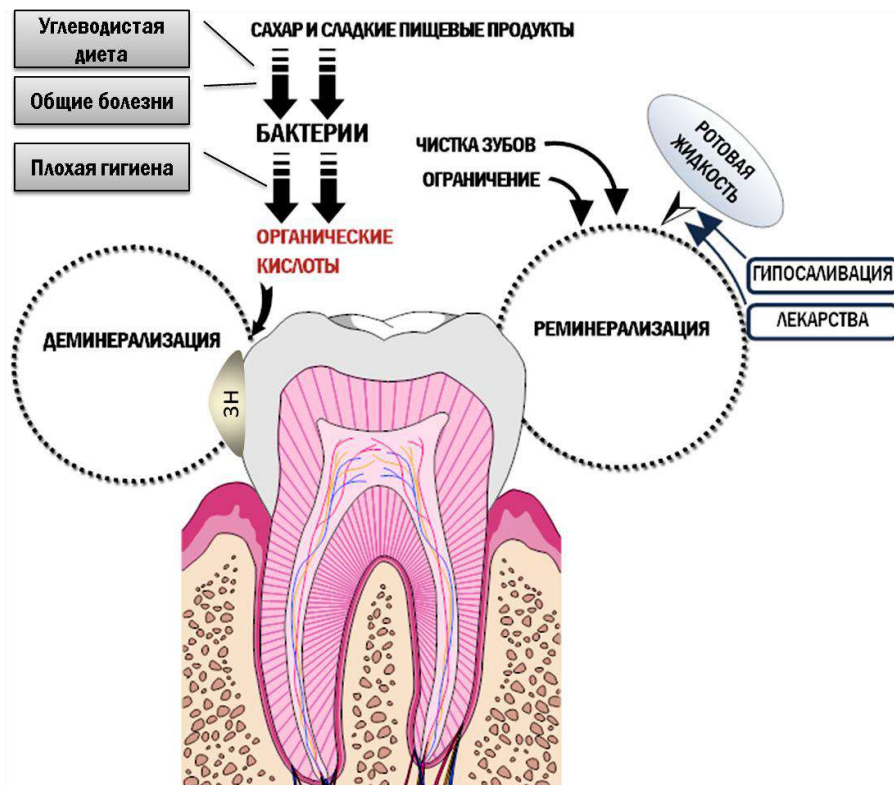


Рис. 12. Диффузионные процессы в ротовой полости

Основная часть органических и минеральных веществ, которые поступают в эмаль зуба, содержатся в слюне.

Известно, что слюна, воздействуя на эмаль зуба, вызывает набухание или сморщивание коллагеновых барьеров. В результате происходит изменение проницаемости эмали. Вещества слюны обмениваются с веществами эмали и на этом основаны процессы де- и реминерализации.

Эмаль проницаема в обоих направлениях: от поверхности эмали к дентину и пульпе от пульпы к дентину и поверхности эмали. На этом основании эмаль зуба считают полупроницаемой мембраной.

Эмаль легко проницаема для воды, ионов (фосфаты, бикарбонаты, хлориды, фториды, катионы Ca, Mg, K, Na, F, Ag и др.). Они и определяют нормальный состав эмали зуба.

Основной путь поступления веществ в эмаль – простая и облегченная диффузия (рис. 13).

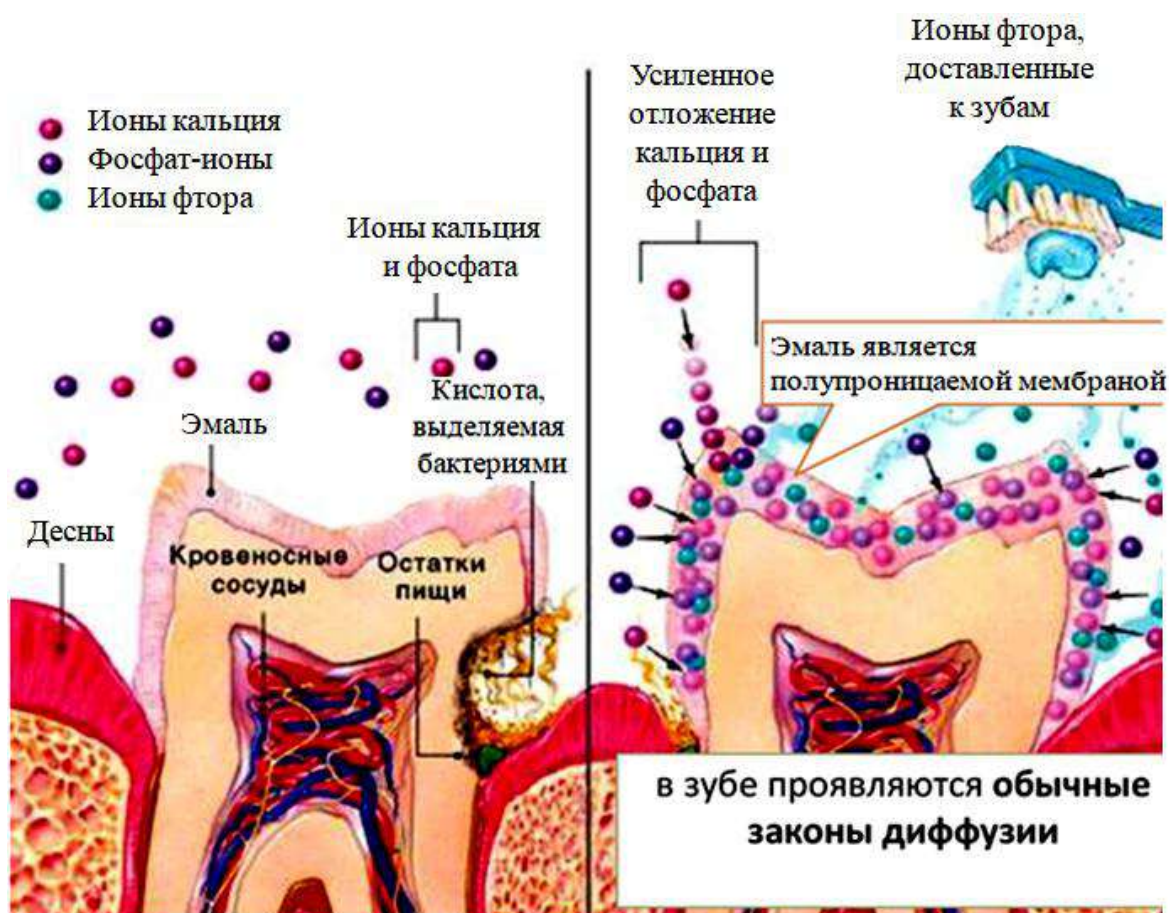


Рис. 13. Поступление веществ в эмаль основано на законах диффузии

4.7. Растворы электролитов. Изотонический коэффициент

Растворы электролитов, содержат в заметных концентрациях катионы и анионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации молекул растворенного вещества. Благодаря увеличению общего числа частиц коллигативные свойства бесконечно разбавленных растворов электролитов существенно отличаются от тех же свойств растворов неэлектролитов. Этим, в частности, объясняется увеличение осмотического давления в сравнении со значением, предсказываемым законом Вант-Гоффа, понижение давления пара растворителя над раствором в сравнении с предсказываемым законом Рауля и др.

Если в результате диссоциации общее число частиц в растворе электролита возросло в i раз по сравнению с числом его молекул, то это должно быть учтено при расчете коллигативных свойств:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m,$$

$$\pi = i \cdot C_M RT,$$

где i – изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа).

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α следующим соотношением:

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1),$$

где n – число ионов, на которые при диссоциации распадается электролит.

Изотонический коэффициент показывает во сколько раз концентрация частиц в растворе больше числа растворенных молекул.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте основные определения растворов: истинные, газообразные, твердые, жидкие.
2. Что называют растворителем? Растворенным веществом?
3. Приведите примеры растворов электролитов, неэлектролитов, амфолитов?
4. Какие свойства растворов называют коллигативными?
5. Что относят к коллигативным свойствам растворов?
6. Химический состав слюны.
7. Биороль кальция, фосфора и фтора.
8. Какой пар называют насыщенным?
9. Первый закон Рауля.
10. Дайте определение давления насыщенного пара над жидкостью и назовите факторы, от которых оно зависит.
11. Относительное понижение давления насыщенного пара.
12. Следствия из закона Рауля.
13. Криоскопическая и эбулиоскопическая зависимости. Физический смысл их постоянных.
14. Дайте определение осмоса, объясните его механизм. Роль осмоса в биологических процессах.
15. Что такое осмотическое давление?
16. Закон Вант-Гоффа.
17. Рассмотрите гипо-, гипер- и изотонические растворы с точки зрения их биологической значимости и практического применения в медицине.
18. Что такое плазмолиз, лизис, гемолиз?
19. Дайте определение осмолярности.
20. Что такое активность растворенного вещества?
21. Что такое диффузия? Приведите примеры в медицине и в стоматологии, в частности.
22. Изотонический коэффициент.
23. Дайте сравнительную характеристику осмотических свойств разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов.

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

5.1. Предмет химической кинетики

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций *во времени*, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также *механизмы* химических превращений.

Целью исследований химической кинетики является:

- 1) экспериментальное определение *скорости* реакции и её зависимости от различных факторов;
- 2) выявление *механизма* реакции, то есть числа стадий и природы образующихся в этих стадиях промежуточных веществ;
- 3) разработка наиболее эффективных путей проведения реакций.

Химическая кинетика состоит из двух разделов:

- 1) формальная кинетика, дающая математическое описание скорости реакции без учета механизма самой реакции;
- 2) молекулярная кинетика – учение о механизме химического взаимодействия.

Знание законов химической кинетики необходимо медицинскому работнику, чтобы:

- 1) глубже понимать суть процессов, протекающих в организме;
- 2) определять оптимальные промежутки времени между приемами лекарственного средства;
- 3) оценивать остаточное количество токсиканта в организме.

5.2. Основные понятия химической кинетики

1. Механизм химической реакции – детальное описание пути, ведущего от реагентов к продуктам реакции, включающее наиболее полную характеристику состава, строения, энергии и других свойств промежуточных соединений и переходных состояний.

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются **исходными веществами** или **реагентами**.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются **продуктами реакции**.

Вещества, образующиеся в одних стадиях процесса химического превращения и расходуемые в других стадиях этого же процесса, называются **промежуточными веществами**.

2. Простые и сложные реакции. Простыми называются реакции, состоящие только из одной стадии. Сложными называются реакции, состоящие из двух и более стадий.

3. Скорость химической реакции – это число актов превращения в единице объема в единицу времени.

Для гомогенной системы средняя скорость химической реакции определяется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C(x)}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1},$$

где ΔC – изменение молярной концентрации, (моль/л); Δt – интервал времени, (с, мин).

Истинная скорость гомогенной реакции, то есть, скорость реакции в данный момент времени, рассчитывается по уравнению:

$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C(x)}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Если время измерять в секундах, то размерность скорости гомогенной реакции: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Для гетерогенной системы скорость химической реакции измеряется количеством веществ, вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \frac{\Delta n(x)}{S \cdot \Delta t},$$

где Δn – изменение количества вещества, (моль); S – площадь поверхности раздела фаз, (см^2 , м^2).

Размерность скорости гетерогенной реакции: $[\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$.

4. Кинетическое уравнение – это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть *кинетическая кривая* (рис. 14).

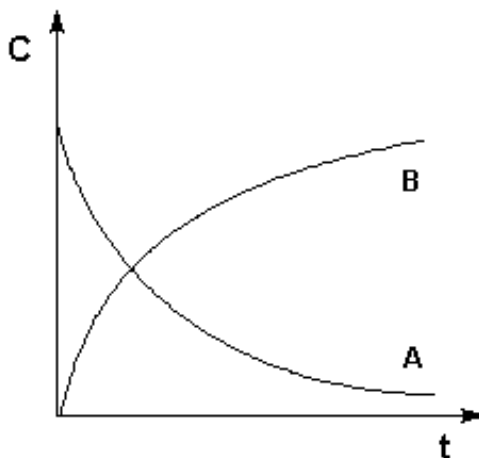


Рис. 14. Кинетические кривые для исходных веществ (A) и продуктов реакции (B)

5. Элементарные акты химического превращения и элементарные реакции.

Каждое единичное превращение исходной или промежуточной частицы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса и т.п.) называется **элементарным актом**. Совокупность однотипных элементарных актов называют **элементарной реакцией** или элементарной стадией.

6. Молекулярность и порядок реакции.

Под **молекулярностью** реакции понимают число молекул, которые одновременно взаимодействуют, осуществляя элементарный акт химического превращения.

Порядок реакции – число, равное сумме показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении.

Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным, положительным и отрицательным.

Возможны реакции и нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от концентрации. Порядок реакции зависит от механизма реакции, поэтому факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции.

Кинетические уравнения реакций различного порядка представлены в таблице 7.

Кинетические уравнения реакций различного порядка

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Решение кинетического уравнения *	Период полупревращения	Размерность константы
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$C - C_0 = k \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \times \text{время}^{-1}$
1	$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$	$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	время^{-1}
2	$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2$	$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} = k \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{время}^{-1}$

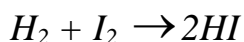
* При равных исходных концентрациях реагирующих веществ.

В отличие от порядка реакции молекулярность не может быть ни нулевой, ни дробной.

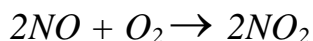
Мономолекулярные реакции – в элементарном акте химического превращения участвует одна молекула:



Бимолекулярные – реакции, в которых химическое превращение осуществляется путём взаимодействия двух молекул:



Тримолекулярные реакции – их известно очень немного. Очевидно, что вероятность одновременного соударения трёх молекул в реакционном пространстве очень мала и, поэтому, тримолекулярные реакции идут крайне медленно:



Реакций более высокой молекулярности не существует.

7. Константа скорости химической реакции и энергия активации.

Константа скорости реакции является коэффициентом пропорциональности в кинетическом уравнении реакции. *Физический смысл константы скорости* реакции: она численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной 1 моль/л или в случае порядков реакции по каждому реагенту, равных 0.

Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Чем выше энергия активации, тем медленнее скорость реакции. Тем не менее, добавление тепла к реакции увеличит скорость, так как это заставляет молекулы двигаться быстрее и увеличить вероятность того, что молекулы столкнутся. Столкновение и разрыв связей представляет собой трудную фазу реакции и генерирует переходное состояние.

Переходное состояние – это нестабильное высокое энергетическое состояние реагентов (обозначается \neq).

8. **Лимитирующая стадия** – это та стадия процесса, которая идет медленнее других; стадия, которая определяет общую скорость много-стадийного процесса.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

5.3. Основной закон химической кинетики

Закон действующих масс в кинетической форме (*основное уравнение кинетики*)¹.

$$\begin{aligned} aA + bB &\leftrightarrow cC + dD \\ v_{\text{прям}} &= k_{\text{прям}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \\ v_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d, \\ K_c &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}. \end{aligned}$$

5.4. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

На скорость химической реакции оказывают влияние следующие факторы:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагирующих веществ;
- поверхность соприкосновения реагирующих веществ (в гетерогенных реакциях);
- температура;
- действие катализаторов;
- в некоторых случаях на скорость реакции оказывают влияние давление (если реакция протекает в газовой фазе).

1. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ

Константа скорости реакции зависит в первую очередь от природы реагирующих веществ. Калий быстрее взаимодействует с водой, чем натрий,

¹ См. раздел 3.6. Химическое и термодинамическое равновесия. Константа равновесия

а литий – еще медленнее натрия. Водород реагирует с кислородом очень быстро (часто со взрывом), а азот с кислородом – крайне медленно и лишь в жестких условиях (электрический разряд, высокие температуры).

2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс: $v_{\text{прям}} = k_{\text{прям}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$.

Чем больше концентрация реагирующих веществ (жидкостей, газов), тем больше число эффективных соударений, и тем выше скорость химической реакции.

3. Зависимость скорости реакции от давления

Для газов концентрация напрямую зависит от давления. При повышении давления повышается концентрация газов. Математическое выражение этой зависимости (для идеального газа) – уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT, \text{ откуда } \frac{n}{V} = C = \frac{p}{RT}.$$

4. Зависимость скорости реакции от площади соприкосновения реагирующих веществ

Для гетерогенных реакций при увеличении площади реакционной поверхности происходит увеличение числа эффективных соударений. Чем больше площадь поверхности контакта реагирующих фаз, тем больше скорость гетерогенной химической реакции. Например, порошковый цинк гораздо быстрее растворяется в кислоте, чем гранулированный цинк такой же массы. Измельчение вещества увеличивает скорость реакции.

5.5. Влияние температуры на скорость реакции

5.5.1. Уравнение Вант-Гоффа

Повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, который сформулировал следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2–4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный коэффициент константы скорости реакции* γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

5.5.2. Уравнение Аррениуса

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. С. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут *эффективны* (то есть будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{акт}}{RT}},$$

где $E_{акт}$ – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель.

Физический смысл предэкспоненциального множителя A : он равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

5.5.3. Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя

1) *Графический метод*. Величину энергии активации $E_{акт}$ и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (рис. 15).

$$E_{акт} = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

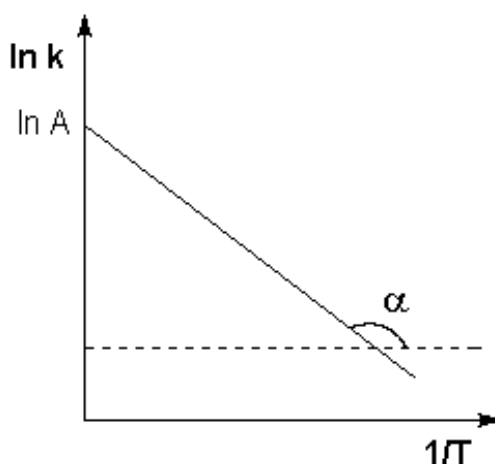


Рис. 15. Линейная зависимость $\ln k$ от обратной температуры

Предэкспоненциальный множитель определяется отрезком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при $1/T = 0$.

2) *Аналитический метод*. Энергию активации можно определить путем измерения скорости реакции при двух различных температурах:

$$E_{\text{акт}} = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

5.6. Зависимость скорости реакции от катализатора. Катализ

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Одни катализаторы ускоряют реакцию (положительный катализ), другие – замедляют (отрицательный катализ). Отрицательный катализ называют ингибированием, а катализаторы, понижающие скорость химической реакции – ингибиторами.

Катализатор изменяет механизм реакции на энергетически более выгодный, то есть *снижает* энергию активации, и образует с молекулой одного из реагентов промежуточное соединение, в котором ослаблены химические связи (рис. 16). Это облегчает его реакцию со вторым реагентом. Катализаторы ускоряют обратимые реакции как в прямом, так и в обратном направлениях, поэтому они не смещают химическое равновесие.

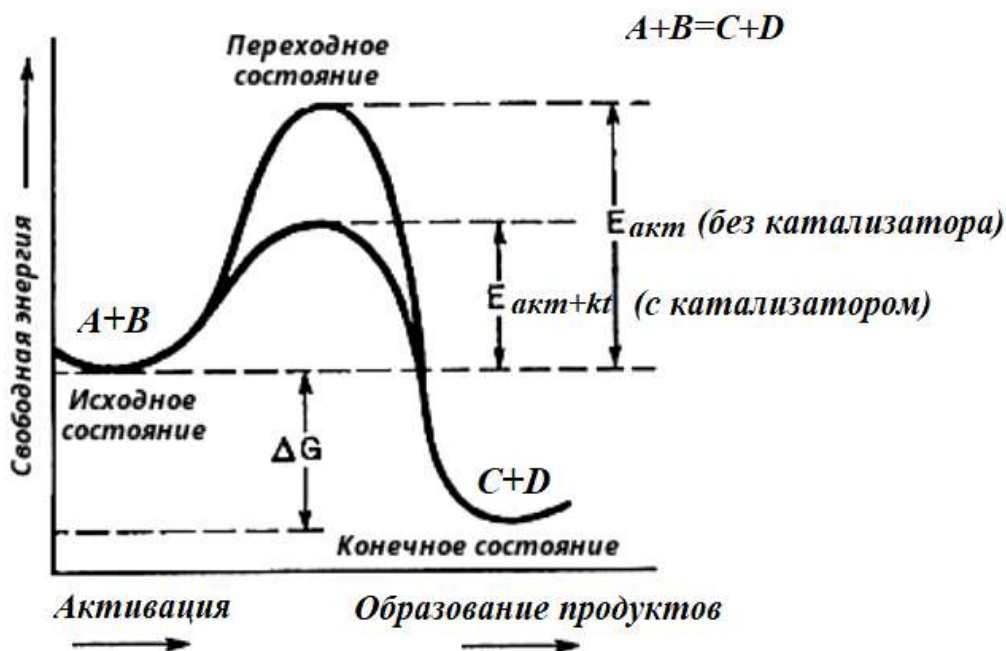


Рис. 16. Влияние катализатора на энергию активации:

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации без катализатора; $E_{\text{акт}}+kt$ – энергия активации с катализатором;
 ΔG – изменение свободной энергии

На таких диаграммах, называемых *энергетическим профилем реакции*, горизонтальная ось характеризует путь химического превращения, то есть последовательность промежуточных состояний, через которые проходит система в ходе элементарного акта.

5.7. Типы катализа

Кисотно-основный катализ – это ускорение химических реакций в присутствии кислот или оснований – соответственно кислотных или основных катализаторов.

Различают три типа кислотно-основного катализа:

- 1) *специфический* кислотный (основной) катализ, при котором катализатором служат ионы H^+ или OH^- соответственно;
- 2) *общий* кислотный (основной) катализ, который осуществляется любым донором (акцептором) протона;
- 3) *электрофильный (нуклеофильный)* катализ, осуществляемый кислотами и основаниями Льюиса.

Катализ подразделяется по принципу фазового состояния реагентов на *гомогенный* и *гетерогенный*.

Гомогенный катализ – это катализ, при котором катализатор и все реагирующие вещества находятся в одной фазе. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами.

Катализаторы, как правило, представляют собой пористые твердые тела, имеющие высокоразвитую внутреннюю поверхность. Весь каталитический процесс на твердом пористом катализаторе можно представить в виде шести самостоятельных стадий:

1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения.
3. Активация адсорбированного состояния.
4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции.
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.
6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Наряду с гетерогенным катализом различают так называемый *микрo-гетерогенный катализ*. В этом случае каталитическое действие производится веществами, находящимися в состоянии коллоидного раздробления.

Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров.

Металлокомплексный катализ – это ускорение химических реакций, вызванное образованием промежуточных соединений (активацией) молекул трансформируемых субстратов при их взаимодействии со свободным или закреплённым на специальном носителе комплексом металла; один из важнейших видов гомогенного катализа и, в меньшей степени, гетерогенного катализа.

В ряде случаев механизм металлокомплексного катализа аналогичен механизму *ферментативного катализа* на металлсодержащих ферментах.

5.8. Ферментативный катализ

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы.

Ферментативный катализ имеет характерные особенности:

1. *Высокая активность.*

2. *Высокая специфичность.*

3. Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – *pH* среды и температуре.

По своей каталитической активности биологические катализаторы в тысячи раз превышают неорганические.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат *S* и фермент *E* находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом *ES*, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции *P* с выделением свободного фермента; таким образом, стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является *лимитирующей*:



где *E*, *S* – фермент и субстрат; *P* – продукт реакции; *ES* – фермент-субстратный комплекс.

Такой химический механизм иногда называют механизмом «замок-ключ», так как он требует точного геометрического соответствия между молекулой субстрата и активным центром (рис. 17).

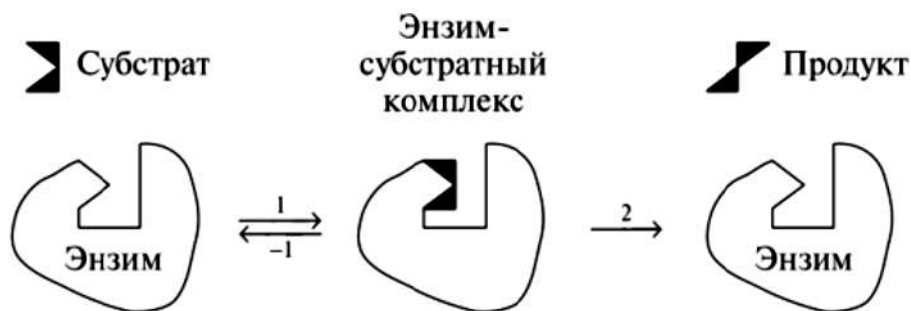


Рис. 17. К объяснению механизма «замок-ключ» в ферментативном катализе

Скорость ферментативного процесса можно рассчитать по уравнению Михаэлиса-Ментен:

$$v = v_{max} \cdot \frac{C(S)}{k_s + C(S)},$$

где $C(S)$ – концентрация субстрата; v_{max} – максимальная скорость реакции, то есть скорость, когда весь фермент находится в составе фермент-субстратного комплекса.

Здесь k_s – константа Михаэлиса, по физическому смыслу численно равная концентрации субстрата, при которой стационарная скорость равна половине максимальной $v = \frac{1}{2} \cdot v_{max}$ (рис. 18).



Рис. 18. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше k_s , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

Ферментативный катализ играет огромную роль в жизнедеятельности организма. Широкое применение получили ферментные препараты при нарушениях функции желудочно-кишечного тракта, связанных с недостаточной выработкой пищеварительных ферментов (пепсин, панкреатин). При ожогах, гнойных ранах, гнойно-воспалительных заболеваниях легких, когда необходимо разрушить накопившиеся в большом количестве белковые образования, применяются протолитические ферменты, приводящие к быстрому гидролизу белков и способствующие рассасыванию гнойных скоплений.

Для лечения инфекционных заболеваний используются препараты лизоцина, которые разрушают оболочку некоторых болезнетворных бактерий. Очень важные ферменты, которые рассасывают тромбы (сгустки крови внутри кровеносных сосудов) – плазмин, трипсин, химотрипсин, на их основе с разными добавками созданы различные лекарственные препараты – стрептокиназа, стрептаза и т.п., широко применяемые в медицине.

5.9. Основы молекулярной кинетики

5.9.1. Теория активных столкновений (ТАС)

Теория активных столкновений позволяет объяснить влияние некоторых факторов на скорость химической реакции. Основные положения этой теории:

- Реакции происходят при столкновении частиц реагентов, которые обладают определённой энергией.
- Чем больше частиц реагентов, чем ближе они друг к другу, тем больше шансов у них столкнуться и прореагировать.
- К реакции приводят лишь эффективные соударения, то есть такие, при которых разрушаются или ослабляются «старые связи» и поэтому могут образоваться «новые». Для этого частицы должны обладать достаточной энергией.
- Активность химических веществ проявляется в низкой энергии активации реакций с их участием. Чем ниже энергия активации, тем выше скорость реакции.
- Константа скорости реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{акт}}{RT}}.$$

- Наблюдаемые константы скорости реакции, как правило, гораздо меньше, чем вычисленные по уравнению Аррениуса. Поэтому для константы скорости реакции уравнение видоизменяют следующим образом:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{\frac{-E_{акт}}{RT}},$$

$$A = P \cdot Z,$$

где Z – теоретическое число столкновений, P – фактор вероятности или стерический, учитывает все влияния, вызывающие отклонения от идеального уравнения.

5.9.2. Теория активированного комплекса (ТАК)

В основе теории переходного состояния используются следующие положения (постулаты теории):

- Столкновение частиц приводит к образованию связи между ними. *Переходное состояние* представляют как комплекс, временно образуемый взаимодействующими частицами, и называют *активированным комплексом*.
- Время жизни активированного комплекса очень мало; оно измеряется малыми долями секунды. Расстояния между атомами в активированном комплексе несколько больше, чем в обычных молекулах, поэтому для его образования требуется дополнительная энергия.

1. Энергия активации в связи с этим рассматривается как *энергия*, необходимая для образования активированного комплекса.

2. Через какое-то время после возникновения активированный комплекс распадается с образованием молекул продуктов; при этом выделяется энергия.

3. Выделяющаяся при распаде активированного комплекса энергия может полностью или частично затрачиваться на активацию других молекул исходных веществ.

В рамках теории переходного состояния принято считать, что исходные вещества находятся в состоянии равновесия с активированным комплексом и константа скорости k связана с величиной ΔG^\ddagger уравнением:

$$\Delta G^\ddagger = -2,3RT \lg k.$$

Уравнение для константы скорости реакции в термодинамической формулировке выглядит следующим образом:

$$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT},$$

где κ – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

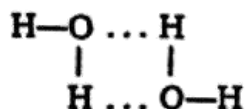
Вопросы для самоконтроля

1. Что называется химической кинетикой? Что она изучает?
2. Что называется формальной химической кинетикой? Молекулярной кинетикой?
3. Что такое механизм химической реакции? Какие вещества называются исходными, конечными, промежуточными?
4. Дайте определение скорости химической реакции.
5. Что называется кинетическим уравнением химической реакции? Элементарный акт реакции.
6. Молекулярность и порядок реакции: в чем сходства и различия?
7. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции?
8. Что такое энергия активации, переходное состояние, лимитирующая стадия?
9. Вспомните основной закон химической кинетики.
10. Перечислите факторы, влияющие на скорость химической реакции.
11. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
12. Зависимость скорости реакции от температуры.
13. Правило Вант-Гоффа.
14. Запишите уравнение Аррениуса в интегральной форме.
15. Методы определения энергии активации.
16. Что такое катализ? Дайте характеристики основным типам катализа. Приведите примеры.
17. Что такое катализатор и ингибитор? Дайте определения основным свойствам катализатора.
18. Что такое ферментативные реакции? Какие особенности имеют такие реакции?
19. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Физический смысл константы Михаэлиса.
20. Теории молекулярной кинетики: ТАС и ТАК (ТПС).

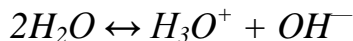
6. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

6.1. Электролитическая диссоциация

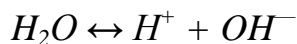
Вода является очень слабым электролитом. Наиболее устойчивыми являются молекулы $(H_2O)_2$, имеющие следующее строение:



В то же время, вода обладает амфотерными свойствами и способна к автопротолизу, поэтому ее электролитическая диссоциация выражается равновесием:



или упрощенно:



Константа диссоциации воды равна:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ \text{C}.$$

В воде и разбавленных водных растворах электролитов молярная концентрация воды практически постоянная и равна:

$$C = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ моль/л},$$

где 1000 – масса 1 л воды, г; 18 – молярная масса воды, г/моль.

Поэтому можно считать постоянным произведение:

$$K_d \cdot [H_2O] = K_w = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}.$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде и разбавленных водных растворах при постоянной температуре есть величина постоянная. Она называется **ионным произведением воды**:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

При увеличении температуры K_w сильно возрастает:

t, °C	0	18	25	30	50	60
$K_w \cdot 10^{14}$	0,1139	0,5702	1,0008	1,469	5,474	9,614

Следовательно, в чистой воде при 25 °С:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если задано $[H^+]$, то легко определить $[OH^-]$, и наоборот:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}.$$

Например: в 0,01 *M* растворе *HCl* при 25 °С $[H^+] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л.}$, так как *HCl* – сильный электролит и $\alpha = 1$, при этом концентрация гидроксид-ионов: $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-2} \text{ моль/л.}$

В кислых растворах преобладает концентрация ионов H^+ , то есть $[H^+] > [OH^-]$.

В щелочных растворах преобладает концентрация OH^- , то есть $[H^+] < [OH^-]$.

6.2. Определение *pH* растворов слабых и сильных электролитов

Для удобства вместо значений $[H^+]$ используют водородный показатель *pH*. Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации ионов водорода, выраженной в *моль/л*:

$$pH = -\lg C(H^+).$$

Это понятие было введено в 1909 году датским химиком С. Сёренсеном. Показатель называется *pH*, по первым буквам латинских слов «*potentia hydrogeni*» – сила водорода, или «*pondus hydrogeni*» – вес водорода.

В растворах электролитов наряду с ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации, которую обозначают греческой буквой α («альфа»). В растворах **сильных электролитов** ($\alpha \sim 1$) молярная концентрация ионов H^+ и OH^- практически равна молярной концентрации кислоты или основания. Например: для 0,01 *M* раствора *HCl* $pH = -\lg 10^{-2} = 2$.

По аналогии используют гидроксильный показатель (*pOH*):

$$pOH = -\lg C(OH^-).$$

Поскольку $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = \text{const}$ при $T = \text{const}$, то

$$pH + pOH = -\lg K_w = f(T).$$

При 25 °С:

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14$$

или

$$pH = 14 - pOH.$$

Величина pH используется как мера кислотности, нейтральности или щёлочности водных растворов: в кислой среде $pH < 7$, в нейтральной среде $pH = 7$, в щелочной среде $pH > 7$.

На следующем рисунке наглядно показано зависимость характера среды от величины pH (рис. 19).



Рис. 19. Шкала pH

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение pH можно произвести с помощью специальных реактивов – **индикаторов**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Область значений pH , в которой становится видимым изменение цвета индикатора, называют интервалом перехода индикатора (табл. 8).

Таблица 8

**Цветовые переходы некоторых индикаторов
в зависимости от pH среды**

Индикатор	Интервал перехода pH	Кислая среда	Щелочная среда
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	красная	желтая
Лакмус	5,0–8,0	красная	синяя
Фенолфталеин	8,3–10,0	бесцветная	малиновая

Концентрации ионов H^+ (OH^-) и, следовательно, pH растворов **слабых электролитов** определяется не только концентрацией раствора, но и константой диссоциации кислоты (основания), то есть природой электролита.

Степень диссоциации слабых электролитов связана с их концентрацией в растворе законом разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}},$$

где K_D – константа диссоциации (ионизации) слабой кислоты (K_a) или слабого основания (K_b), C – молярная концентрация (моль/л).

Для расчета pH растворов слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований используют, в основном, константу диссоциации по первой ступени.

Для слабой кислоты:

$$[H^+] = \alpha \cdot C = \sqrt{K_a \cdot C},$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_a \cdot C} = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg C).$$

Для слабого основания:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C = \sqrt{K_b \cdot C},$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg \sqrt{K_b \cdot C} = 14 - \frac{1}{2} \cdot (pK_b - \lg C).$$

Константы диссоциации некоторых электролитов приведены в приложении в таблице 3П.

Для удобства сведем все формулы для расчета pH растворов в одну таблицу (табл. 9).

Таблица 9

Расчет pH растворов кислот и оснований

Раствор	Формула для расчета pH
Общий случай	$pH = -\lg C(H^+)$ $pH = 14 + \lg C(OH^-)$
Раствор сильной одноосновной кислоты	$pH = -\lg C_{\text{кислоты}}$
Раствор сильной двухосновной кислоты	$pH = -\lg(2C_{\text{кислоты}})$
Раствор слабой кислоты	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg C_{\text{кислоты}})$
Раствор сильного однокислотного основания	$pH = 14 + \lg C_{\text{основания}}$
Раствор сильного двухкислотного основания	$pH = 14 + \lg(2C_{\text{основания}})$
Раствор слабого основания	$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot (pK_b - \lg C_{\text{основания}})$

Водородный показатель pH широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических сред. Концентрация в растворе ионов водорода часто оказывает влияние на физико-химические свойства и биологическую активность белков и нуклеиновых кислот, поэтому для нормального функционирования организма поддержание кислотно-основного баланса является задачей исключительной важности. Биологические жидкости организма – кровь, лимфа, желудочный сок, моча, слюна и др. имеют разные значения pH в норме. Изменение состава биологических жидкостей, в том числе, показателя pH , характеризует нарушения функций органов.

Нормальная кислотность сыворотки крови составляет 7,35–7,45 по шкале pH . Нормальная кислотность в просвете тела желудка натощак 1,5–2,0 pH . Свежая моча здоровых людей может иметь реакцию pH от 4,5 до 8,0, обычно реакция мочи слабокислая (pH от 5,0 до 6,0). pH слюны в норме находится при показателях от 5,6 до 7,9.

Смешанная слюна имеет pH 7,0–7,4. На величину pH оказывают влияние целый ряд физиологических и патологических факторов: время суток (ночью pH ротовой жидкости ниже, чем днем); скорости саливации (концентрация H^+ понижается с увеличением скорости секреции слюны); возраста; беременности (снижение pH); приема и характера пищи (после еды pH снижается, а затем восстанавливается; буферная емкость слюны увеличивается при употреблении в пищу белков и овощей и снижается при приеме углеводной пищи).

В настоящее время возникновение кариеса зубов связывают с локальным изменением pH на поверхности зуба под зубным налётом вследствие брожения (гликолиза) углеводов, осуществляемого микроорганизмами, и образования органических кислот (рис. 20). К кариеносным бактериям ротовой полости относят кислотоформирующие стрептококки, для которых характерно анаэробное брожение и некоторые лактобактерии.



Рис. 20. Влияние изменения pH среды на эмаль

Динамическое поддержание оптимального pH биологических жидкостей достигается благодаря действию *буферных систем* организма.

6.3. Буферные системы

Буферные системы – это равновесные системы, способные поддерживать постоянство pH при разбавлении раствора или при добавлении к нему небольшого количества сильной кислоты или щелочи. Эта способность буферных систем называется **буферным действием**. Растворы, содержащие одну или несколько буферных систем, называются **буферными растворами**.

Буферные растворы применяются для сохранения активной реакции среды на определенном уровне, если тот или иной процесс должен быть проведен при постоянном значении pH .

Буферные растворы в зависимости от своего состава делятся на 2 основных типа: **кислотные** и **основные**.

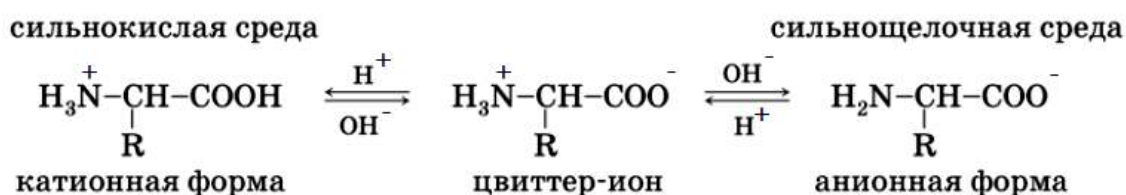
Примеры буферных систем, их характеристики приведены в таблице 10.

Таблица 10

I и II типы буферных систем

Название	Состав	Протолитическое равновесие	Зона буферного действия
I. Слабая кислота и ее анион HA/A⁻			
Ацетатная	CH ₃ COOH и CH ₃ COONa	CH ₃ COOH \rightleftharpoons CH ₃ COO ⁻ + H ⁺	$pH=3,8-5,8$
Гидрокарбонатная	H ₂ CO ₃ и NaHCO ₃	H ₂ CO ₃ \rightleftharpoons HCO ₃ ⁻ + H ⁺	$pH=5,4-7,4$
Фосфатная	NaH ₂ PO ₄ и Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻ \rightleftharpoons HPO ₄ ²⁻ + H ⁺	$pH=6,2-8,2$
Гемоглобиновая	HHb и KHb	HHb \rightleftharpoons Hb ⁻ + H ⁺	$pH=7,2-9,2$
Оксигемоглобиновая	HHbO ₂ и KHbO ₂	HHbO ₂ \rightleftharpoons HbO ₂ ⁻ + H ⁺	$pH=6,0-8,0$
II. Слабое основание и его катион B/VH⁺			
Аммонийная	NH ₃ ·H ₂ O и NH ₄ Cl	NH ₃ + H ⁺ \rightleftharpoons NH ₄ ⁺	$pH=8,2-10,2$

III. Аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка переходит из изоэлектрического состояния в форму «белок-кислота» (катионная форма аминокислоты) или в форму «белок-основание» (анионная форма аминокислоты):



Существует три буферные системы жидкостей организма – **бикарбонатная, фосфатная, белковая** (включая гемоглобиновую).

Фосфатная буферная система

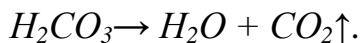
Фосфатная буферная система составляет около 2 % от всей буферной емкости крови и до 50 % буферной емкости мочи. Она образована гидрофосфатом (HPO_4^{2-}) и дигидрофосфатом ($H_2PO_4^-$). Дигидрофосфат слабо диссоциирует и ведет себя как слабая кислота, гидрофосфат обладает щелочными свойствами.

Роль фосфатного буфера особенно высока во внутриклеточном пространстве и в просвете почечных канальцев. Кисотно-основная реакция **мочи** зависит только от содержания дигидрофосфата ($H_2PO_4^-$), так как бикарбонат натрия в почечных канальцах реабсорбируется.

Бикарбонатная буферная система

Эта система самая мощная, на ее долю приходится 65 % всей буферной мощности крови. Она состоит из бикарбонат-иона (HCO_3^-) и угольной кислоты (H_2CO_3). В норме отношение HCO_3^- к H_2CO_3 равно 20:1.

Работа бикарбонатного буфера неразрывно связана с дыхательной системой (с вентиляцией легких). В легочных артериолах при снижении плазменной концентрации CO_2 и благодаря присутствию в эритроцитах фермента карбоангидразы угольная кислота быстро расщепляется с образованием CO_2 , удаляемого с выдыхаемым воздухом:



Кроме эритроцитов, значительная активность карбоангидразы отмечена в эпителии почечных канальцев, клетках слизистой оболочки желудка, коре надпочечников и клетках печени, в незначительных количествах – в центральной нервной системе, поджелудочной железе и других органах.

Белковая буферная система

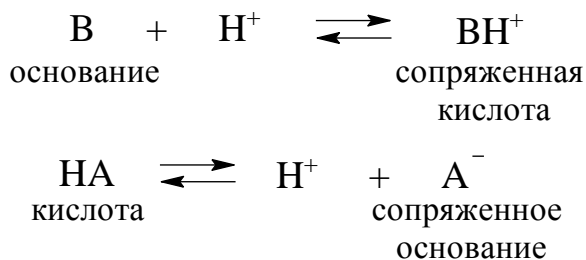
Белки плазмы, в первую очередь **альбумин**, играют роль буфера благодаря своим амфотерным свойствам. Их вклад в буферизацию плазмы крови около 5 %.

Гемоглобиновая буферная система

Высокой мощностью в крови обладает **гемоглобиновый буфер**, на него приходится до 28 % всей буферной емкости крови. В качестве **кислой** части буфера выступает оксигенированный гемоглобин $HNbO_2$. Он имеет выраженные кислотные свойства и в 80 раз легче отдает ионы водорода, чем восстановленный HNb , выступающий как основание. Гемоглобиновый буфер можно рассматривать как часть белкового, но его особенностью является **работа в теснейшем контакте с бикарбонатной системой**. Эффективность гемоглобинового буфера напрямую зависит от активности дыхательной системы.

6.4. Механизм действия буферных систем

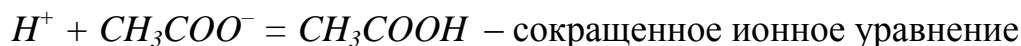
С точки зрения протолитической теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары $\text{А}^-/\text{НА}$ и $\text{В}/\text{ВН}^+$ составляют буферные системы.

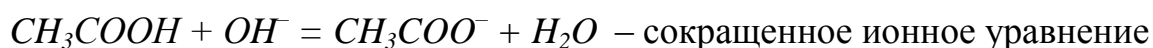
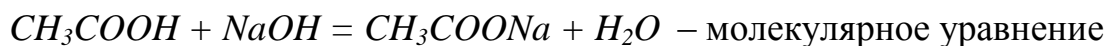
Сущность буферного действия смеси слабой кислоты с ее солью можно рассмотреть на примере ацетатного буферного раствора.

При добавлении к нему сильной кислоты (например, HCl) происходит реакция:



В результате этого воздействия сильная кислота замещается на эквивалентное количество плохо диссоциированной слабой кислоты буферной системы, поэтому концентрация ионов H^+ (активная кислотность) в растворе существенно не изменяется.

При добавлении к буферной смеси сильного основания (например, NaOH) происходит реакция:



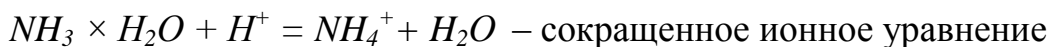
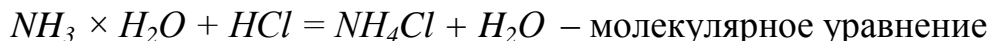
В результате сильное основание замещается на эквивалентное количество нейтральной соли буферной системы, поэтому концентрация ионов водорода в ней опять изменится незначительно.

Таким образом, для буферных растворов I типа справедливы заключения:

- Чем больше концентрация соли, тем большее количество кислоты можно добавлять к буферу без существенного понижения pH .
- Чем больше концентрация кислоты, тем большее количество щелочи можно добавлять к буферу без существенного повышения pH .

Механизм действия основных буферных систем рассмотрим на примере аммиачного буфера.

Добавленная к нему сильная кислота взаимодействует со слабым основанием и заместится на эквивалентное количество солевой компоненты буфера:



Щелочь вступит в реакцию с солью буферной системы и вместо нее образуется эквивалентное количество слабого основания:



Таким образом, буферное действие осуществляется за счет связывания добавляемых в раствор ионов H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения в результате реакций этих ионов с соответствующими компонентами буферной системы.

Зона буферного действия – интервал pH , в котором буферная система способна поддерживать постоянное значение pH .

Для буферных систем I типа:

$$pH = pK_a \pm 1.$$

Для буферных систем II типа:

$$pH = 14 - (pK_b \pm 1).$$

Ацидоз – типовая форма нарушения КОС (кисотно-основного состояния), характеризующаяся относительным или абсолютным избытком в организме кислот.

Алкалоз – типовая форма нарушения КОС, характеризующаяся относительным или абсолютным избытком в организме оснований.

6.5. Расчет pH буферных систем

Расчет pH буферных систем производят в соответствии с уравнениями Гендерсона-Гассельбаха.

Для буферной системы I типа HA/A^- концентрацию ионов H^+ в растворе легко вычислить, исходя из константы диссоциации слабой кислоты:



$$K_a(HA) = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

отсюда:

$$[H^+] = K_a(HA) \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита – равновесие диссоциации слабой кислоты HA , согласно принципу Ле-Шателье, смещено влево. Поэтому можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул HA практически равна концентрации кислоты в буферном растворе, а концентрация ионов A^- равна концентрации соли.

В таком случае можно записать:

$$[H^+] = K_a(\text{кислоты}) \cdot \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})},$$

где $C(\text{кислоты})$ и $C(\text{соли})$ – молярные концентрации кислоты и соли.

Если равенство прологарифмировать (взять отрицательный десятичный логарифм левой и правой частей уравнения), то получим:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{кислоты})}.$$

Так, pH фосфатной буферной системы состава NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 можно рассчитать по уравнению:

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{C(Na_2HPO_4)}{C(NaH_2PO_4)},$$

где $pK_a(H_2PO_4^-)$ – показатель константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени.

В случаях, когда требуется получить буферный раствор с заданным значением pH , используют уравнение:

$$pH = pK_a + \lg \frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})} = pK_a + \lg \frac{C_0(\text{соли}) \cdot V_0(\text{соли})}{C_0(\text{кислоты}) \cdot V_0(\text{кислоты})},$$

где индексом «0» обозначены характеристики исходных растворов кислоты и соли, смешиванием которых получают требуемую буферную смесь.

Для **буферной системы II типа** B/BH^+ , например аммонийной, гидроксидный и водородный показатели вычисляют по уравнениям:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$$

где pK_b – показатель константы диссоциации основания.

6.6. Буферная емкость

Прибавлять кислоту или щелочь, существенно не меняя pH буферного раствора, можно лишь в относительно небольших количествах, так как способность буферных растворов сохранять постоянство pH ограничена.

- Величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называется **буферной емкостью** (B).

Различают буферную емкость по кислоте (B_k) и по щелочи ($B_{щ}$).

- Буферная емкость (B) измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалента), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом:

$$B_k = \frac{C_n(\text{к-ты}) \cdot V(\text{к-ты})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})};$$

$$B_{щ} = \frac{C_n(\text{щел}) \cdot V(\text{щел})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})},$$

где $C_n(\text{к-ты})$, $C_n(\text{щел})$ – молярные концентрации эквивалента кислоты и щелочи (моль/л); $V(\text{к-ты})$, $V(\text{щел})$ – объемы добавленных растворов кислоты или щелочи (л; мл); $V(\text{буфера})$ – объем буферного раствора (л; мл); pH_0 и pH – значения pH буферного раствора до и после титрования кислотой или щелочью (изменение pH берется по абсолютной величине).

Буферную емкость выражают в [моль/л] или в [ммоль/л].

Из буферных растворов с равной концентрацией *наибольшей* емкостью обладают те, которые составлены из равного количества компонентов, то есть соотношение $C(\text{кислота}) / C(\text{соли})$ должно быть равно единице.

6.7. Буферные системы ротовой жидкости

В поддержании pH ротовой жидкости принимают участие следующие буферные системы:

1. *Гидрокарбонатная* – основная буферная система стимулированной слюны (концентрация HCO_3^- в нестимулированной слюне составляет 1 ммоль/л, а в стимулированной – 15 ммоль/л). Обеспечивает нейтрализацию кислых продуктов, выделяемых микроорганизмами зубной бляшки. По данным ряда авторов, слюна по содержанию HCO_3^- практически не отличается от плазмы крови. В формировании гидрокарбонатной буферной системы ротовой полости принимают участие карбоангидразы, катализирующие обратимую реакцию образования и расщепления угольной кислоты с образованием ионов HCO_3^- .

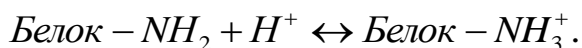
- При добавлении кислоты: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$.
- При добавлении основания: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.

2. *Фосфатная* – основная буферная система нестимулированной слюны. Фосфаты также повышают минерализующий потенциал слюны. Функционирование фосфатной буферной системы происходит следующим образом:

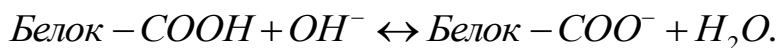
- При добавлении кислоты: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$.
- При добавлении основания: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

3. *Белковая* буферная система включает несколько сотен различных белков, участвующих в регуляции кислотно-основного равновесия. Буферные свойства белков проявляются вследствие наличия в них остатков кислых и основных аминокислот.

• При добавлении кислоты аминогруппы остатков лизина и аргинина способны присоединять протоны:



• При добавлении основания карбоксильные группы остатков глутамата, аспартата, а также радикалы серина, треонина и цистеина могут становиться донорами протонов:



Благодаря буферным системам в норме кислотность ротовой жидкости восстанавливается в течение нескольких минут. На буферные свойства слюны влияют различные факторы. Некоторые из них постоянно находятся в полости рта (микрофлора, десневая жидкость, зубные отложения), другие (пища, гигиенические средства, протезы, лекарственные вещества) – действуют эпизодически. Нейтрализующие свойства слюны замедляют действие кислот на твердые ткани зубов. При pH ниже 6,2–6,0 слюна из перенасыщенной ионами Ca^{2+} и PO_4^{3-} превращается в ненасыщенную, из минерализующей – в деминерализующую. При этом связывания Ca^{2+} белковой матрицей эмали не происходит. При смещении pH в щелочную сторону усиливаются процессы камнеобразования на зубах, развивается воспалительный процесс пародонта. Изменение pH слюны оказывает отрицательный эффект не только на процессы деминерализации тканей зуба, но и на ферментативные процессы, протекающие в ротовой полости. От pH зависит также и содержание ионов Na^+ , их концентрация увеличивается при снижении кислотности ротовой жидкости.

Вопросы для самоконтроля

1. Вода. Диссоциация воды. Что такое ионное произведение воды?
2. Дайте определение водородного показателя pH .
3. Связь водородного и гидроксильного показателей.
4. Шкала pH . Что означают понятия: нейтральная, кислая, щелочная среда? Каково значение pH в этих средах?
5. Что такое индикатор? Интервал перехода индикатора?
6. Закон разбавления Оствальда.
7. В чем различие расчета pH растворов сильных и слабых кислот и оснований?
8. Значение pH для различных биологических жидкостей организма в норме.
9. Влияние изменения pH среды на эмаль зуба.
10. Буферные системы: определение, виды, состав, роль. Значение буферных систем организма.
11. В чем отличие буферных систем от буферных растворов?
12. В чем заключается механизм действия буферных систем (ацетатной, гидрокарбонатной, фосфатной, белковой, гемоглобиновой, оксигемоглобиновой, аммонийной)? Приведите уравнения реакций взаимодействия компонентов буферной системы с сильной кислотой и щелочью в ионном и молекулярном виде.
13. Зона буферного действия.
14. Чему равен pH крови? Что такое ацидоз и алкалоз?
15. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха для расчета pH кислотных и основных буферных систем. От каких факторов зависит pH буферных систем?
16. Что называют буферной ёмкостью и чему она равна количественно? Как рассчитать буферную ёмкость? От каких факторов и как именно зависит буферная ёмкость?
17. Буферные системы ротовой жидкости.

7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

7.1. Основные положения теории Вернера

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине XIX века. Основоположителем теории комплексных соединений стал швейцарский ученый Альфред Вернер. Большой вклад в химию комплексных соединений внесли русские ученые Л. А. Чугаев, И. И. Черняев и их ученики.

Все вещества в природе делятся на соединения: 1) I-го порядка – соединения, образование которых можно объяснить с позиций классической теории валентности. Например: KCl , $CuCl_2$, Na_2O , CuO . 2) Высшего порядка, которые делятся на: а) двойные соли ($KAl(SO_4)_2$); б) комплексные соединения ($K_4[Fe(CN)_6]$).

Комплексными соединениями называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы (комплексные ионы), способные к самостоятельному существованию.

Комплекс – центральный атом (ион металла), окруженный набором лигандов.

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ – комплекс.

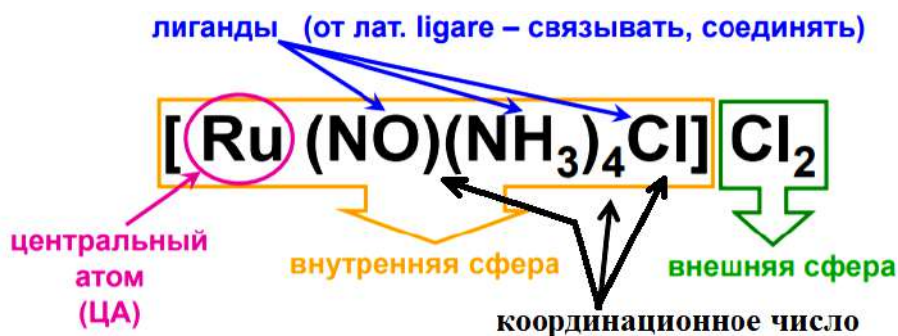
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – комплексное соединение.

$[Fe(CO)_5]$ – комплекс и комплексное соединение.

Особый тип валентных сил, на котором основано образование комплексных соединений, был назван Вернером координационной связью, а **теория** получила название **координационной**.

Суть теории можно свести к следующим положениям: 1) центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь; 2) вокруг комплексообразователя расположены лиганды или адденды; 3) координационное число (КЧ) – число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь.

7.2. Структура комплексных соединений



Комплексообразователь – центральный атом комплексной частицы.

Обычно комплексообразователь – атом металла. Степень окисления комплексообразователя может быть положительной, отрицательной или равной нулю.

Различают 2 группы комплексообразователей:

1. Катионы *d*- и *f*-элементов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+}); некоторые *p*-элементы в положительной степени окисления (P^{5+} , S^{6+} , Cl^{7+} , $[\text{BF}_4]^-$), а также *s*-элементы (Na^+ , K^+ , Be^{2+}).

2. Нейтральные атомы *d*-элементов (*Fe*, *Co*, *Ni*, *Cr*), а также элементы благородных газов.

Чаще всего комплексообразователями являются положительно заряженные ионы *d*-элементов. Ими также могут быть и ионы *p*-элементов. *f*-Элементы редко встречаются сами по себе. *s*-Элементы в качестве комплексообразователей выступают довольно редко.

Лиганды – атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя.

Лигандами могут быть: нейтральные молекулы (H_2O , CO , NH_3), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-}), а также катион водорода.

Донорный атом – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

Координационное число – число σ -связей, образуемых комплексообразователя с лигандами или число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.

КЧ зависит от электронного строения центрального атома, от его степени окисления, размеров центрального атома и лигандов, условий образования комплексного соединения, температуры и других факторов. КЧ может принимать значения от 2 до 12. Чаще всего оно равно шести, несколько реже – четырем.

Донорно-акцепторный механизм: лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).

Внутренняя сфера комплексного соединения – совокупность центрального атома и лигандов.

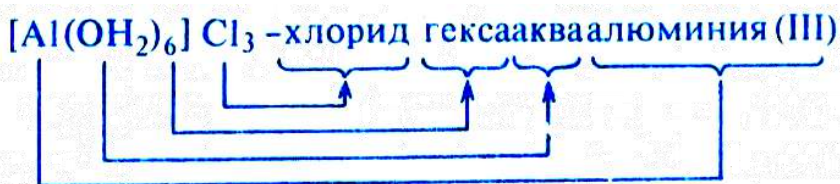
Внешняя сфера – ионы, не входящие во внутреннюю сферу и связанные с комплексным ионом ионной связью.

Молекула комплексного соединения всегда электронейтральна, поэтому суммарный заряд ионов внешней сферы равен по значению и противоположен по знаку заряду внутренней сферы.

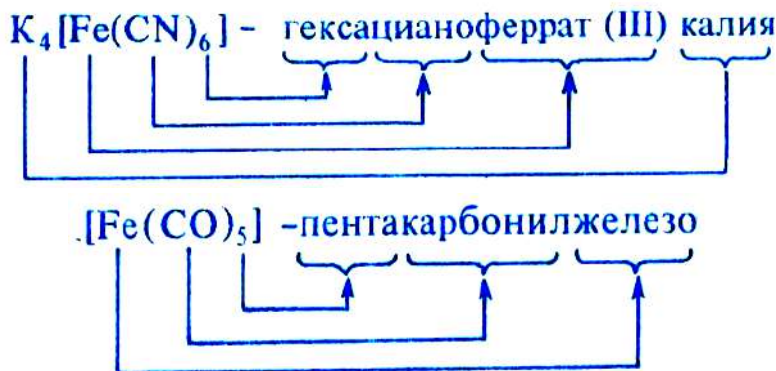
7.3. Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений строятся по общим правилам систематической номенклатуры – справа налево.

Если **комплекс катионный** (внутренняя сфера заряжена положительно), название **всегда!** начинается с аниона: сульфат, хлорид, гидроксид и т. д.



Если **комплекс анионный** (внутренняя сфера заряжена отрицательно) или **нейтральный** название начинается с комплексного иона. Первыми перечисляются *лиганды* с обязательным указанием их количества, если число данного лиганда больше 1, затем название комплексообразователя. Количество лигандов указывают греческими числительными: 2 – *ди*, 3 – *три*, 4 – *тетра*, 5 – *пента*, 6 – *гекса*.



Лиганды перечисляются в следующем порядке: первыми перечисляются лиганды, *имеющие заряд*, в алфавитном порядке: во внутренней сфере анионы называют, прибавляя к их названию окончание *-о*. Например: Cl^- (хлоро-), CN^- (циано-), OH^- (гидроксо-) и т.д. Последними перечисляются *нейтральные* молекулы. К нейтральным молекулам окончание *-о* не добавляется (табл. 11).

Таблица 11

Таблица наименований нейтральных и анионных лигандов

Лиганд	Название
<i>Анионные лиганды</i>	
H^-	гидридо
F^-	фторо
Cl^-	хлоро
Br^-	бromo
I^-	иодо
ClO^-	гипохлорито
ClO_2^-	хлорито
ClO_3^-	хлорато
O^{2-}	оксо
O_2^{2-}	пероксо
OH^-	гидроксо
S^{2-}	тио (или сульфидо)
HS^-	тиоло (меркапто)
S_2^{2-}	дисульфидо
SO_3^{2-}	сульфито
SO_4^{2-}	сульфато
Se^{2-}	селено
N^{3-}	нитридо
N_3^-	азидо
NO_2^-	нитро
NO_3^-	нитрато
P^{3-}	фосфидо
PO_4^{3-}	фосфато
CN^-	циано
SCN^-	тиоцианато (родано)
CO_3^{2-}	карбонато
$C_2O_4^{2-}$	оксалато
<i>Нейтральные лиганды</i>	
H_2O	аква
NH_3	аммин
NO	нитрозил
CO	карбонил

Теперь разберемся с названиями **комплексобразователей**. Если комплекс *катионный*, то используется просто название металла в родительном падеже с указанием валентности в скобках римской цифрой. Если металл имеет только одну валентность, то тогда она не указывается.

Если комплекс *нейтральный*, то название комплексобразователя дается в именительном падеже.

Если комплекс *анионный*, то название комплексобразователя дается как солеобразующего металла, то есть берется название металла и обычно добавляется суффикс «*ат*» (табл. 12).

Таблица 12

Номенклатура комплексобразователей

Fe	феррат
Cu	купрат
Ag	аргентат
Au	аурат
Ni	никелат
Sn	станнат
Mn	манганат
Hg	меркурат (гидраргират)

Название комплексного иона дается слитно, то есть в одно слово записываем лиганды и их число + комплексобразователь. Название внешней сферы идет отдельным словом.

Примеры:

$K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$ – тетрацианодиамиинферрат (III) калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия

$Na_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат (IV) калия

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV)

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамиинсеребра (I)

$[RhI_3(NH_3)_3]$ – трийодотриамминродий

$[Co(NO_2)_3(H_2O)_3]$ – тринитротриаквакобальт

$[Cu(CNS)_2(NH_3)_2]$ – диороданодиамиинмедь.

Между внутренней и внешней сферами – связь ионная. Комплексные ионы образуются в основном вследствие ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму (координационная связь). Природа координационной связи описывается следующими методами: метод валентных связей (МВС), теория кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

7.4. Метод валентных связей. Химическая связь в комплексных соединениях

Одним из наиболее удовлетворительных методов описания строения комплексных соединений является *метод валентных связей*.

Основные положения метода валентных связей:

1. Между комплексообразователем и лигандами в комплексе возникает донорно-акцепторная связь, на образование которой лиганды (доноры) предоставляют свои неподеленные электронные пары, а комплексообразователь (акцептор) – вакантные орбитали. Прочность связей зависит от величины области перекрывания орбиталей: чем она больше, тем устойчивее комплекс.

2. Атомные орбитали, принимающие участие в образовании связей, подвергаются гибридизации, тип которой определяется количеством, природой и электронной структурой лигандов (рис. 21) и которая, в свою очередь, определяет геометрическое строение комплекса (табл. 13).

Таблица 13

Примеры некоторых комплексов по методу валентных связей

Комплекс	Заполнение орбиталей комплексообразователя	Тип гибридизации орбиталей	Геометрическая структура комплекса
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	sp	Линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	sp^3	Тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	dsp^2	Квадратная
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	d^2sp^3	Октаэдрическая
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↑↑↑</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓↑↓</div> </div>	sp^3d^2	Октаэдрическая
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	d^2sp^3	Октаэдрическая
$[\text{FeF}_6]^{4-}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↑↑↑</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓↑↓</div> </div>	sp^3d^2	Октаэдрическая
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	<div> <div>3d</div> <div>↑↓↑↓↑↑</div> </div> <div> <div>4s</div> <div>↑↓</div> </div> <div> <div>4p</div> <div>↑↓↑↓</div> </div> <div> <div>4d</div> <div>↑↓</div> </div>	d^2sp^3	Октаэдрическая

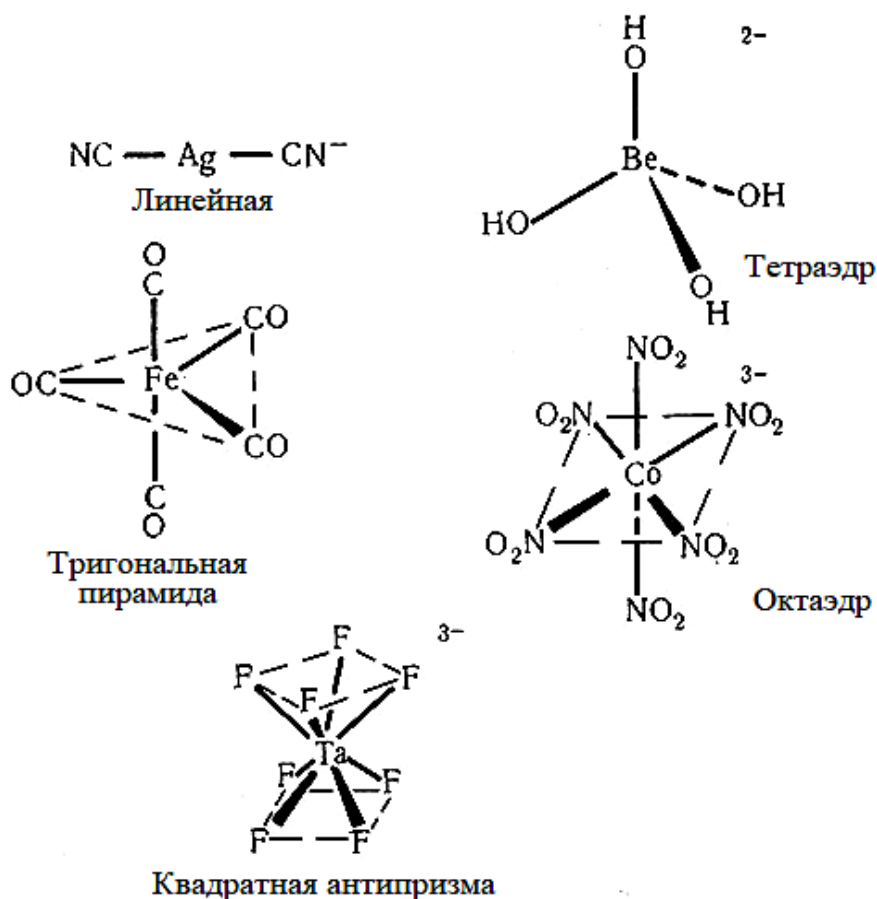
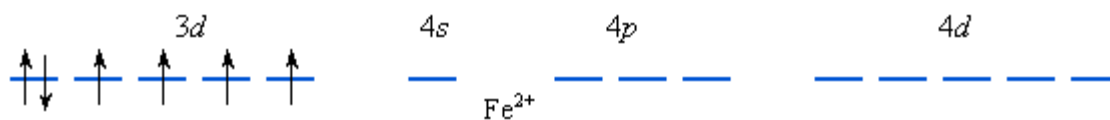


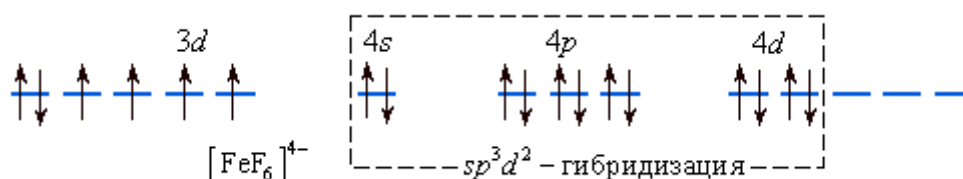
Рис. 21. Соединения, иллюстрирующие некоторые структуры комплексов металлов

3. Магнитные свойства комплекса объясняются характером застройки орбиталей комплексообразователя. При наличии неспаренных электронов комплекс проявляет парамагнитные свойства, а если все электроны спарены, то комплекс диамагнитен.

Образование парамагнитного иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$ можно представить таким образом. Свободный ион Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 и следующее распределение электронов по орбиталям:



Шесть ионов F^- смещают по одной из своих неподеленных электронных пар на вакантные sp^3d^2 -гибридные орбитали иона Fe^{2+} . Четыре неспаренных электрона иона Fe^{2+} сохраняются и обуславливают высокий спин иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$:



7.5. Классификация комплексных соединений

По заряду комплекса: катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Катионные комплексы имеют положительный заряд и образуются, если вокруг положительного иона координированы нейтральные молекулы. Например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$.

Анионные комплексы имеют отрицательный заряд и образуются, если вокруг положительного иона координированы атомы с отрицательной степенью окисления. Например, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2[\text{BF}_4]$.

Нейтральные комплексы имеют заряд равный нулю и не имеют внешней сферы. Они могут образоваться при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона отрицательных ионов и молекул. Например, $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$.

По количеству комплексообразователей

Одноядерные – комплекс содержит один центральный атом, например, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$.

Многоядерные – комплекс содержит два и более центральных атомов, например, $[\text{CrFe}(\text{NH}_3)_6(\text{CN})_6]$.

По типу лиганда

Аквакомплексы: в качестве лигандов выступают молекулы воды. Например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$.

Аммиакаты содержат аммин-комплексы, в которых в качестве лигандов выступают молекулы аммиака. Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Карбонилы: в качестве лигандов выступают молекулы монооксида углерода. Например, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

Ацидокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов кислотные остатки как кислородсодержащих, так и бескислородных кислот (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.). Например, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4]$.

Гидроксиокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

По химическим свойствам: кислоты, основания, соли, неэлектролиты:

Кислоты – $\text{H}[\text{AuBr}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Основания – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Соли – $\text{Cs}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

Неэлектролиты – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

По количеству мест, занимаемых лигандом в координационной сфере лиганды бывают: моно-, би- и полидентатные; амбидентатные.

Дентатность лиганда – это число связей, которыми может присоединиться один лиганд к комплексообразователю, или число мест, которые может занять один лиганд в координационной сфере центрального иона.

Монодентатные лиганды – это те лиганды, которые занимают одно координационное место (одну вакантную орбиталь). К ним относятся Cl^- , Br^- , S^{2-} , OH^- , SCN^- , CN^- и нейтральные лиганды H_2O , NH_3 , NH_2OH и т.п.

Бидентатные занимают две вакантные орбитали. Примерами бидентатных лигандов может быть этилендиамин, оксалат ион, $(SO_4)^{2-}$ и др.

Если лиганды могут занимать более двух вакантных орбиталей у комплексообразователя, то такие лиганды называют **полидентатными**. Они образуют циклы, хелаты и внутрикомплексные соединения.

Амбидентатные лиганды – содержат несколько различных донорных атомов. Роданид анион SCN^- : если донорный атом S – тиоцианато-лиганд, если донорный атом N – изотиоцианато-лиганд.

7.5.1. Значение полидентатных лигандов в медицине. Хелаты. Комплексоны

Бидентатные и полидентатные лиганды способны замыкаться на центральный атом, образуя циклические или хелатные (клешневидные) комплексы (рис. 22). Хелатные комплексы очень устойчивые.

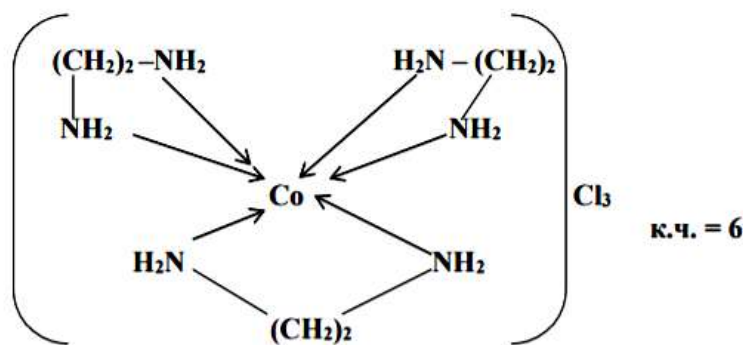


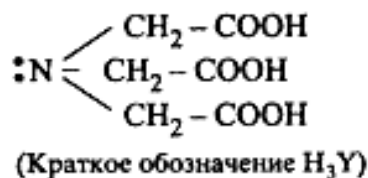
Рис. 22. Образование трех пятичленных циклов, каждый из которых, как клешня, захватывает комплексообразователь

В случае связывания полидентатного лиганда с комплексообразователем и обычными ковалентными, и донорно-акцепторными связями образуются комплексоны. Комплексоны – молекулы, в которых с атомом азота связано несколько алкилкарбоксильных групп $-CH_2COOH$, способных одновременно связывать центральный атом комплекса несколькими координационными связями. Комплексоны образуют прочные, растворимые в воде соединения с большинством катионов.

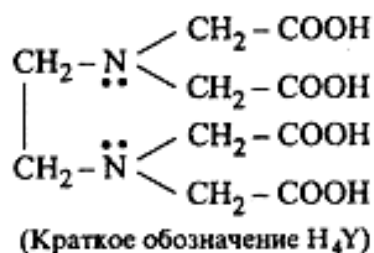
Хелатные соединения, образуемые комплексонами при взаимодействии с ионами металлов, называют комплексонатами.

Комплексоны и комплексонаты являются простой моделью более сложных соединений живых организмов: аминокислот, полипептидов, белков, нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов и многих других эндогенных соединений.

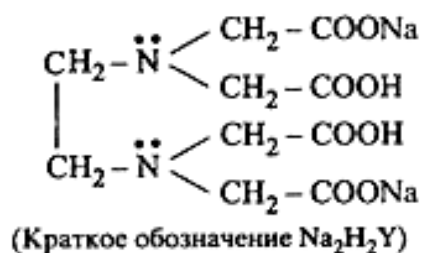
Комплексон I
(нитрилотриуксусная кислота – НТА)



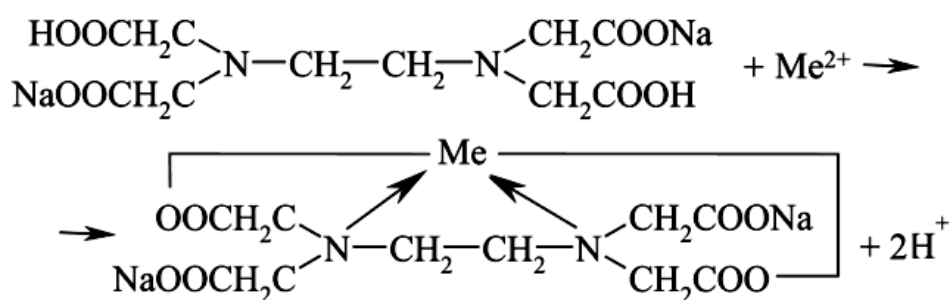
Комплексон II
(этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТУК)



Комплексон III
(динатриевая соль ЭДТУК, ЭДТА, торговое название – трилон Б)



Образование комплексом III внутрикомплексного соединения с двухзарядным катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогруппы (за счет координационной связи). Комплексон III получил широкое распространение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами двухвалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами.



По данным экспериментов, кальциево-динатриевая соль ЭДТА связывает катионы некоторых эндогенных металлов, включая цинк, марганец и железо. Основное показание к ее применению – отравление металлами, в первую очередь – свинцом.

Итак, отметим достоинства комплексонов и комплексоноватов: они проявляют в широком интервале pH кислотные и основные свойства, способность участвовать в реакциях окисления–восстановления, комплексообразования, образуют соединения с разнообразными свойствами в зависимости от степени окисления металла, его координационной насыщенности, обладают электрофильными и нуклеофильными свойствами. Все это определяет полифункциональность комплексоноватов, а также их интересную и уникальную способность связывать огромное число частиц, что позволяет малым количеством реагента решать большие и разнообразные задачи.

Другое неоспоримое достоинство комплексонов и комплексоноватов это малая токсичность и способность превращать токсичные частицы в малотоксичные или даже нетоксичные, продукты разрушения комплексоноватов не накапливаются в организме и безвредны.

Третья особенность комплексоноватов – это возможность их использования как источника микроэлементов.

К хелатным соединениям также относятся такие вещества, как хлорофилл и гемоглобин (рис. 23).

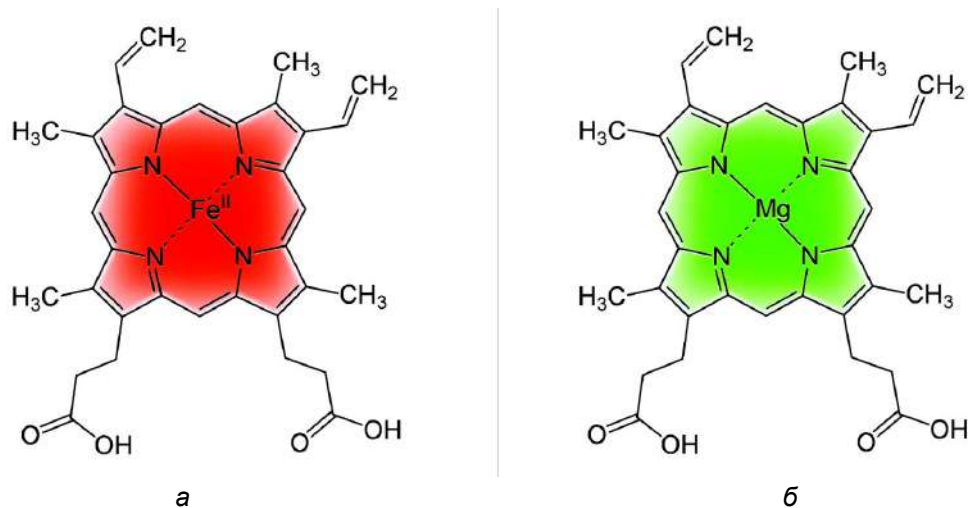


Рис. 23. Хелатные соединения: а – формула гемоглобина; б – формула хлорофилла

Для живых организмов (животных, растений, бактерий) очень важны комплексные соединения металлов, в которых четыре координационных места занимает одна и та же частица, называемая порфином, содержащая четыре пирролоподобных цикла, соединенных $=CH$ -группами. Производными порфина являются порфирины.

В составе гемоглобина, миоглобина, цитохромов, каталазы и пероксидазы порфирины выступают в виде комплексов с ионами железа – гемов. Хлорофиллы и бактериохлорофиллы содержат магний. Витамин В12 и родственные ему кобаламины, как следует из названия, имеют в качестве центрального иона кобальт.

7.6. Изомерия комплексных соединений

Изомеры – вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение. У комплексных соединений наиболее распространены виды изомерии, представленные на рис. 24.

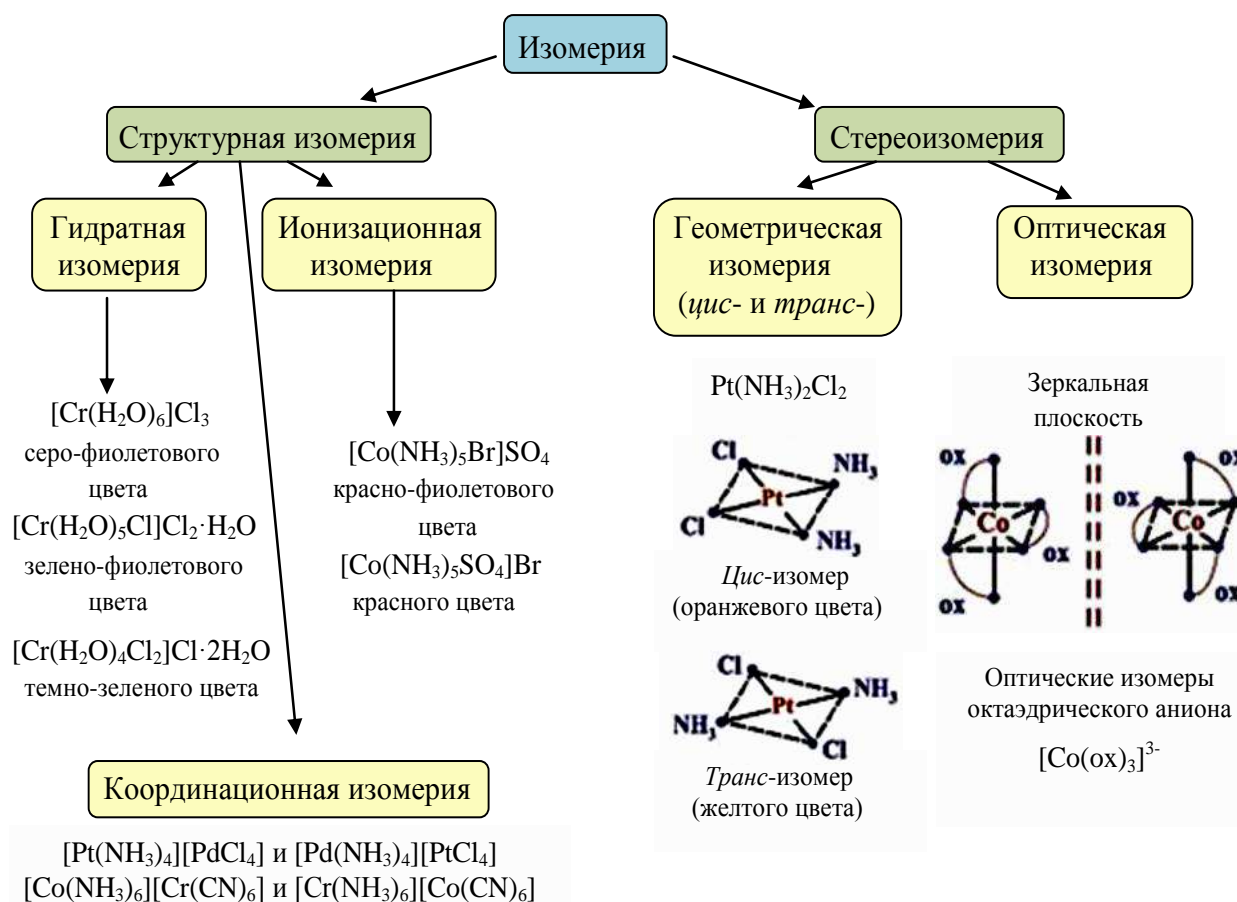


Рис. 24. Изомерия комплексных соединений

1) Геометрическая (*цис-транс*) изомерия обусловлена различными положениями лигандов относительно друг друга.

Например, соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – квадратный комплекс существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров. *Цис*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ проявляет ярко выраженную противоопухолевую активность, а *транс*-изомер – не проявляет. Следовательно, не только состав, но и геометрия внутренней сферы комплексных соединений чрезвычайно важна для их биологического действия.

2) Гидратная (сольватная) изомерия обусловлена неодинаковым расположением молекул воды между внутренней и внешней сферами комплексных соединений: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

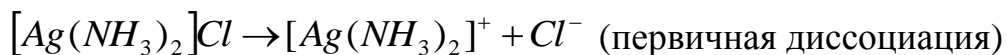
3) Ионизационная – неодинаковое распределение кислотных остатков (ионов) между внутренней и внешней сферами комплексных соединений: $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ – красно-фиолетовый, $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ – красный.

4) Координационная изомерия связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

5) Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга. Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалатокобальтата(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение.

7.7. Устойчивость комплексных соединений в растворе

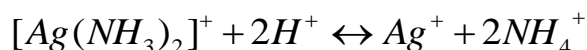
Донорно-акцепторная связь в комплексных соединениях является весьма прочной, однако наряду с диссоциацией, в которой отщепляются ионы внешней сферы, в очень незначительной степени разрушается также внутренняя сфера комплекса:



Прочность комплексного иона характеризуется *константой нестойкости* ($K_{\text{нест}}$), которая является константой диссоциации комплексного иона (вторая ступень диссоциации комплексного соединения).

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Наиболее устойчивые комплексные соединения имеют наименьшие константы нестойкости. С помощью этих величин можно предсказать течение реакций между комплексными соединениями. Реакция протекает в сторону продуктов с меньшими константами нестойкости. Например, для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$, а для иона аммония NH_4^+ $K_{\text{нест}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$, поэтому под действием кислот аммиакат серебра разрушается с образованием ионов Ag^+ и NH_4^+ :



Для комплекса $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $K_{\text{нест}} = 5 \cdot 10^{-34}$, поэтому он не разрушается даже в концентрированной соляной кислоте.

Иногда вместо константы нестойкости используют обратную ей величину, называемую *константой устойчивости*: $K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}$.

7.8. Комплексные соединения в составе эмали

Кальций, наряду с неорганическим фосфатом, составляет основу кристаллов эмали (36–37 %) (рис. 25).

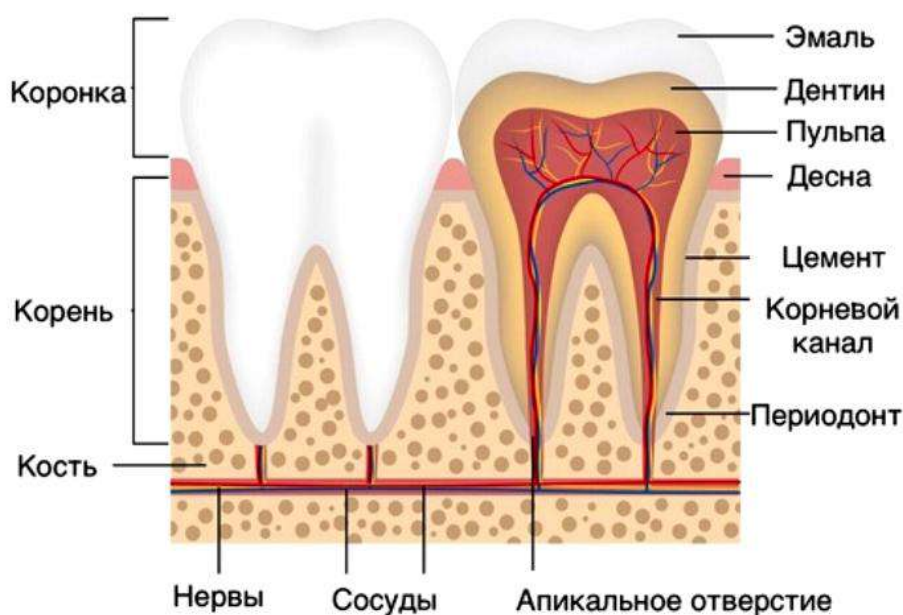


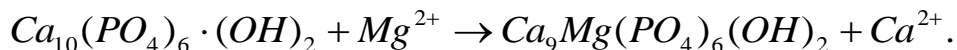
Рис. 25. Анатомия зуба

Основным кристаллом, содержание которого в эмали около 75 %, является гидроксиапатит $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. Помимо этого, в эмали присутствуют и другие формы апатитов: 0,66 % – фторапатит $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$, значительно более, чем гидроксиапатит, устойчивый к растворению в кислой среде; 4,4 % – хлорапатит $[Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2]$; 19 % – карбонатапатит $[Ca_{10}(PO_4)_5CO_3(OH)_2]$.

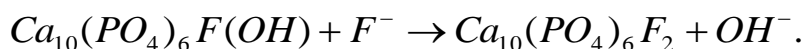
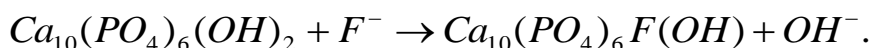
Молярное соотношение кальция и фосфора в эмали в среднем составляет 1,67.

Значение кальций/фосфорного коэффициента может колебаться в пределах от 1,33 до 2,0, например, из-за модификации апатита. В результате

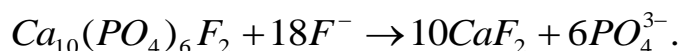
изоморфных замещений ионы кальция могут замещаться на ионы бария, магния, хрома, гидроксония (H_3O^+) или ионы других элементов с близкими свойствами, что приводит к уменьшению коэффициента Ca/P :



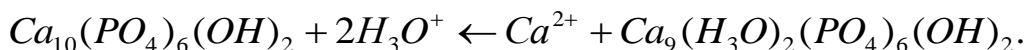
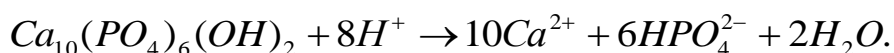
Так, образовавшийся в результате данной реакции апатит содержит 9 атомов кальция и 6 атомов фосфора, их молярное соотношение составляет $9/6=1,5$. Замещение гидроксильной группы ионами фтора не изменяет данного соотношения и приводит к возникновению кислотоустойчивых производных – гидроксифторапатита и фторапатита:



Воздействие высоких концентраций фтора, особенно в кислой среде приводит к разрушению апатита с образованием практически нерастворимого фторида кальция:



Благодаря наличию ионного обмена протоны (ионы гидроксония) до определенного предела могут поглощаться эмалью без разрушения ее структуры. Установлено, что деминерализация эмали в кислых средах *in vitro* идет с преимущественным выходом ионов Ca^{2+} по сравнению с ионами PO_4^{3-} , то есть процесс растворения сопровождается избирательной декальцинацией эмали и предположили параллельное течение двух реакций:



Таким образом, эмаль является своего рода буферной системой по отношению к кислотам, действующим на ее поверхности. Вытесняя Ca^{2+} , ионы H^+/H_3O^+ связываются гидроксиапатитом. При этом структура гидроксиапатита сохраняется, но уменьшается его способность противодействовать кислоте из-за снижения избытка кальция. Падение молярного кальций-фосфорного соотношения ниже 1,30 указывает на разрушение кристаллической решетки гидроксиапатита, исчерпание резерва кальция и неспособность эмали далее противостоять растворению. Таким образом, величина Ca/P коэффициента является показателем резистентности эмали к действию кислоты.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение комплексного соединения.
2. Основные положения координационной теории А. Вернера.
3. Структура комплексных соединений. Дать определения.
4. Какие комплексные соединения относятся к катионным, анионным и нейтральным?
5. Какие частицы могут выступать в качестве центрального атома?
6. Как определить заряд комплексообразователя?
7. Номенклатура комплексных соединений. Примеры.
8. Природа химической связи в комплексных соединениях в свете метода валентных связей.
9. Какова комплексообразующая способность *s*-, *p*- и *d*-элементов? Факторы, влияющие на комплексообразующую способность *d*-элементов.
10. Классификация комплексных соединений. Примеры.
11. Дайте понятие дентатности лигандов. Приведите примеры моно-, би-, поли- и амбидентатных лигандов.
12. Значение полидентатных лигандов в медицине. Хелаты. Комплексоны. ЭДТА в качестве лиганда, структурная формула. Трилон-Б: молекулярная формула и применение в медицине.
13. Понятие об изомерии комплексных соединений и ее типы.
14. Как ведут себя в растворе комплексные соединения? Комплексные ионы?
15. Что представляет собой константа нестойкости? Как она связана с устойчивостью соединения?
16. Значение комплексных соединений в биологии и медицине.
17. Комплексные соединения в составе эмали.

8. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

8.1. Основные понятия

Электрохимия – это раздел химии, занимающийся изучением закономерностей взаимных превращений электрической и химической энергии.

В этот раздел входит изучение некоторых особенностей растворов электролитов, электрической проводимости растворов, электрохимических элементов и электродвижущей силы.

По электрической проводимости, то есть способности веществ пропускать электрический ток, все вещества можно разделить на три группы: изоляторы (диэлектрики), полупроводники и проводники. Проводники в свою очередь делятся на проводники первого рода и проводники второго рода.

К проводникам первого рода относят те проводники, в которых имеется электронная проводимость (посредством движения электронов). К таким проводникам относятся твёрдые и жидкие металлы и некоторые неметаллы (графит, сульфиды цинка и свинца). К проводникам второго рода относят проводники с ионной проводимостью (растворы электролитов).

Живые ткани представляют собой электролиты-проводники и диэлектрики. Наибольшей электропроводностью обладают плазма крови, спинномозговая жидкость. Несколько меньшей – цельная кровь, мышцы, паренхиматозные органы. Большое сопротивление электрическому току создают кости, жировая ткань, фасции, сухожилия и другие соединительнотканые образования. К диэлектрикам приближаются сухая кожа, волосы, ногти.

Слизистая оболочка полости рта обладает хорошей электропроводностью вследствие обильного кровоснабжения, большой гидрофильности и отсутствия рогового слоя, что делает ее высокочувствительной к электрическому току.

При прохождении постоянного электрического тока ионы, молекулы воды и заряженные белковые частицы перемещаются в межэлектродном пространстве. Положительно заряженные частицы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные – к аноду.

Электропроводность электролитов зависит от числа ионов в единице объема и от подвижности ионов.

Подвижность иона характеризует его способность преодолевать сопротивление среды при направленном движении в электрическом поле.

Скорость направленного движения иона, то есть путь, пройденный ионом в растворе под действием электрического поля в направлении к электроду за единицу времени, зависит от действующей на ион силы (от напряженности электрического поля):

$$v = u \cdot E,$$

где v – скорость движения иона, м/с; E – напряженность электрического поля, В/м; u – подвижность иона, м²/(В·с).

Основные факторы, влияющие на подвижность иона в водных растворах при наличии электрического поля: заряд и радиус иона, то есть его природа; природа растворителя; температура раствора; ионная сила раствора; концентрация ионов.

Поскольку подвижность ионов зависит от многих факторов, и прежде всего от их концентрации в растворе, то для характеристики свойств ионов используются значения предельной электрической подвижности ионов в данном растворителе при данной температуре.

Предельной подвижностью иона (u^0 , м²/(В·с)) называется средняя скорость его направленного движения, приобретаемая им в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м. Подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах многократно превышает подвижность всех остальных ионов.

Объяснение сверхподвижности ионов водорода и гидроксила в водных растворах – **эстафетный механизм**, непосредственный перескок протона от комплекса гидроксония к соседней молекуле воды (схема 3). Молекулы воды связаны между собой водородными связями.

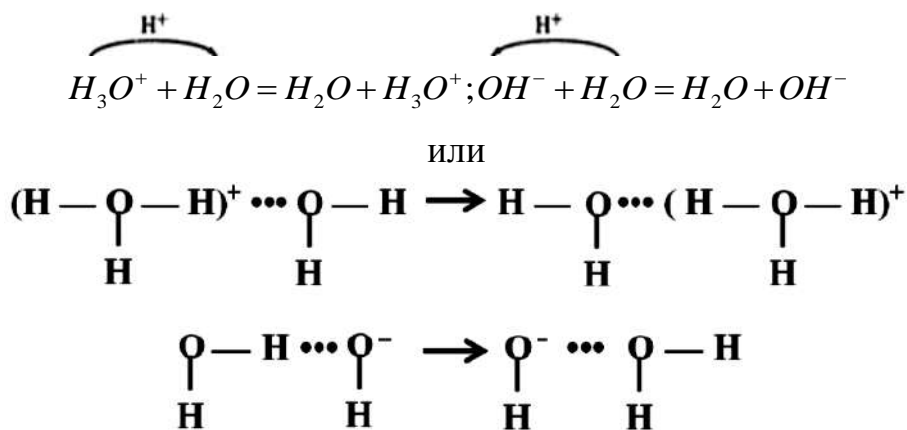


Схема 3. Эстафетный механизм

8.2. Кондуктометрия

8.2.1. Удельная электропроводность растворов электролитов

Кондуктометрия – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов.

Электропроводность – это величина, обратная сопротивлению:

$$\omega = 1/R,$$

где R – сопротивление, Ом.

Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или См (Сименс).

Согласно закону Ома, электрическое сопротивление проводника прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади поперечного сечения S :

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S},$$

где ρ – удельное сопротивление, характеризующее природу проводника и выражаемое в $\text{Ом} \cdot \text{м}$.

Поэтому

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l}.$$

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно **удельную электропроводность** χ (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению (то есть величину, обратную сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см^2 , находящимися на расстоянии 1 см):

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Величина удельной электропроводности электролита зависит от: природы электролита, температуры, концентрации раствора.

Чем полнее диссоциация электролита, тем больше в растворе частиц, переносящих электрические заряды, и тем выше его проводимость. При повышении температуры удельная электропроводность растворов электролитов возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счёт понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.

При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых. С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растёт, достигает максимума и в области высоких концентраций начинается уменьшение удельной электропроводности. Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами, что

уменьшает скорость их движения и, соответственно, удельную электропроводность. Для слабых электролитов – с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов (рис. 26).

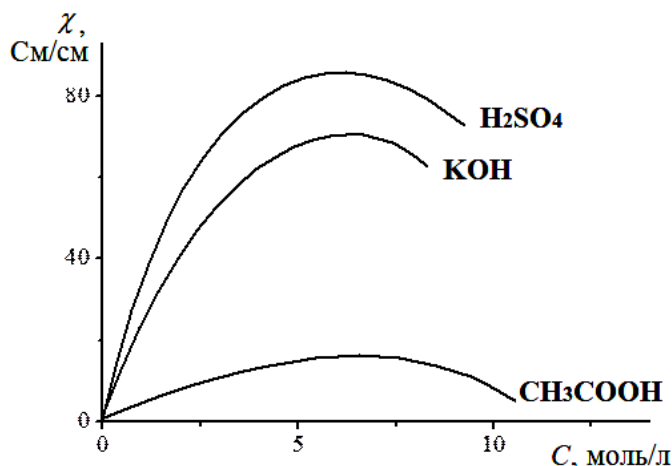


Рис. 26. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации в водных растворах

8.2.2. Молярная электропроводность растворов электролитов

Вторая количественная характеристика электропроводности – **молярная электрическая проводимость** раствора λ (лямбда) – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 *моля* электролита при данной концентрации. Она численно равна электрической проводимости объема V (м^3) раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, с расстоянием между электродами 1 *м*, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 *моль* растворенного вещества.

Молярная и удельная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{C}, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}.$$

где λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$; χ – удельная электрическая проводимость, $\text{См} / \text{м}$; V – разведение раствора, $\text{м}^3 / \text{моль}$; C – концентрация, $\text{моль} / \text{м}^3$.

Для практических расчетов используют уравнение:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}, \text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Общий характер изменения молярной электрической проводимости с концентрацией для сильных и слабых электролитов выражен кривыми, представленными на рис. 27.

С увеличением разведения молярная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ^0 .

Эквивалентная электропроводность $\lambda_{\text{э}}$ получается путем замены в формуле молярной электропроводности молярной концентрации на эквивалентную молярную концентрацию (нормальность):

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\chi}{C_N}.$$

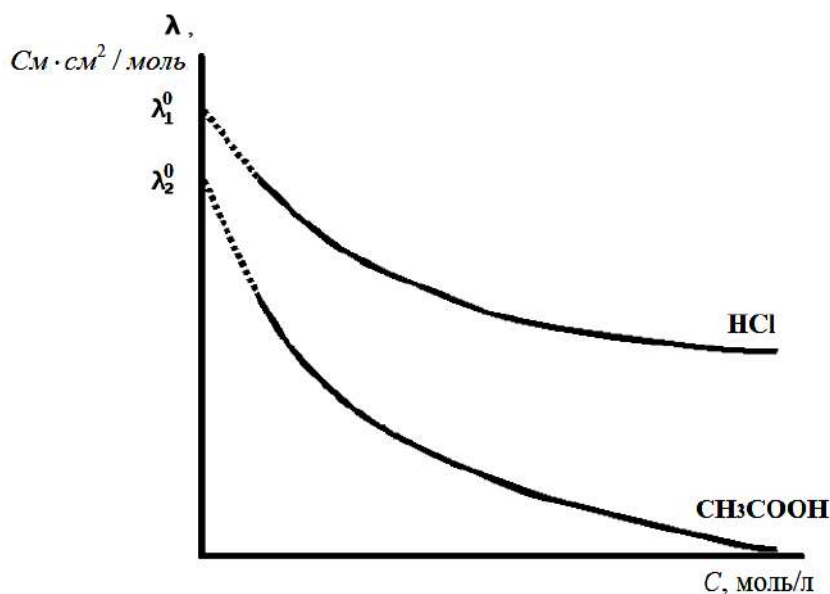


Рис. 27. Зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов от концентрации

Для растворов слабых электролитов эквивалентная электрическая проводимость остается небольшой вплоть до очень низких концентраций, по достижении которых она резко поднимается до значений, сравнимых с λ сильных электролитов. Это происходит за счет увеличения степени диссоциации, которая, согласно классической теории электролитической диссоциации, растет с разбавлением и в пределе стремится к 1.

Отношение λ/λ^0 у слабых электролитов характеризует его **степень диссоциации** α при данной концентрации раствора:

$$\alpha = \lambda/\lambda^0.$$

8.2.3. Закон Кольрауша

Ф. Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и сформулировал **закон** независимости движения ионов:

предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Пример: $\lambda^0(KCl) = \lambda^0(K^+) + \lambda^0(Cl^-)$.

Предельные подвижности (молярные проводимости) λ_+^0, λ_-^0 некоторых ионов в водном растворе приведены в приложении в таблице 4П.

8.3. Электрические явления на границе раздела фаз

Если две фазы имеют заряженные частицы, то при контакте этих двух фаз на границе раздела происходит переход или перераспределение заряженных частиц. В результате каждая из фаз приобретает заряд определенного знака или свой *электрический потенциал* ϕ , а на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой* – ДЭС, в котором есть две обкладки из противоположных зарядов. Появление ДЭС характеризуется наличием определенного скачка, или разности, электрических потенциалов в двух фазах (рис.28).

Двойной электрический слой образуется в результате обмена ионами при погружении *металлов* и других материалов в воду или *водные растворы*.

Согласно современной теории структуру ДЭС составляют два слоя:

- Слой Гельмгольца или адсорбционный слой имеет толщину δ . Ионы, переход которых через границу раздела фаз обеспечивает образование двойного электрического слоя, называются *потенциалопределяющими ионами*.

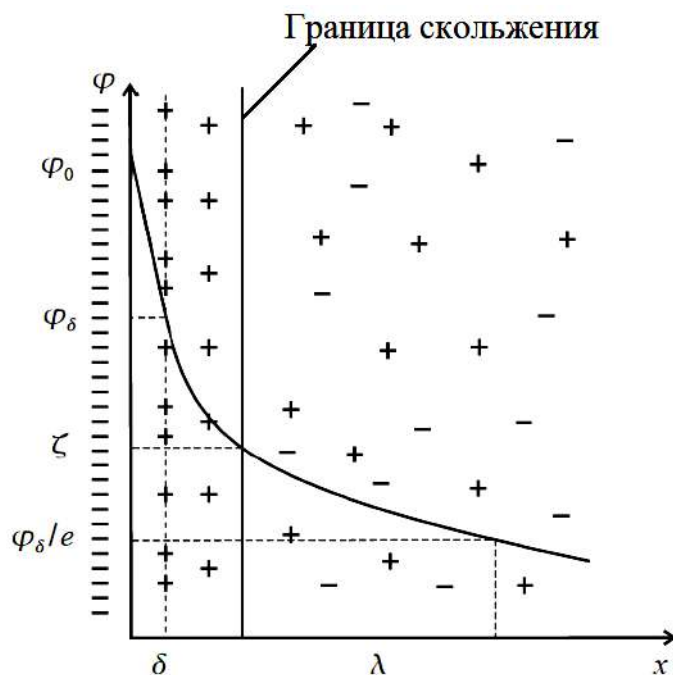


Рис. 28. Строение ДЭС

- Диффузный слой или слой Гуи содержит противоионы. Диффузный слой имеет толщину λ . Возникновение двойного электрического слоя приводит к тому, что поверхностные слои каждой из соприкасающихся фаз приобретают определенный заряд. Он характеризуется некоторым *электрическим потенциалом φ* .

Существует несколько характеристических потенциалов:

- Потенциал диффузного слоя φ_δ , соответствующий границе адсорбционного и диффузного слоёв.
- Потенциал $\varphi_{x=\lambda}$, меньший, чем φ_δ в e раз и характеризующий толщину диффузного слоя.
- Электрокинетический потенциал или дзета-потенциал ζ . Этот потенциал соответствует плоскости скольжения и является частью потенциала диффузного слоя. Дзета-потенциал является одной из важнейших характеристик двойного электрического слоя.

В зависимости от природы соприкасающихся фаз различают: электродный, окислительно-восстановительный (редокс), диффузионный и мембранный потенциалы.

8.4. Электродный потенциал

Электрод – система, состоящая из контактирующих проводников первого рода и второго рода, на межфазной границе которых возникает двойной электрический слой.

Потенциалы, возникающие на металлах, погруженных в растворы собственных солей, называются электродными потенциалами.

Причиной возникновения электродного потенциала является переход некоторого количества металла в раствор в виде положительно заряженных ионов как результат взаимодействия металла с диполями воды:



Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается **уравнением Нернста** (здесь F – постоянная Фарадея, Кл/моль, n – заряд иона, $a_{Me^{n+}}$ – активность потенциалопределяющих ионов металла в растворе, моль/л):

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \approx \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}]$$

В уравнении Нернста φ^0 – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина φ^0 есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, то есть восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма находится концентрация ионов в растворе.

Для того чтобы, можно было сравнить электродные потенциалы, возникающие в различных электродах, необходимо выбрать точку отсчета. За такую точку приняли потенциал водородного электрода, величину которого считают равной 0. На основе этого, построен ряд стандартных электродных потенциалов металлов (ряд активности металлов):

Металл	Li	Na	Zn	Fe	H	Cu	Ag
φ^0 , В	-3,05	-2,71	-0,76	-0,44	0	0,34	0,80

восстановительные свойства металлов уменьшаются,
окислительные свойства ионов металлов увеличиваются

В качестве условно-нулевого потенциала выбран потенциал стандартного водородного электрода: $H^+|(H_2)Pt$, в котором давление продуваемого водорода равно 1 атм, а активность ионов водорода в растворе равна 1 (рис. 29).

Электродная реакция: $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$.

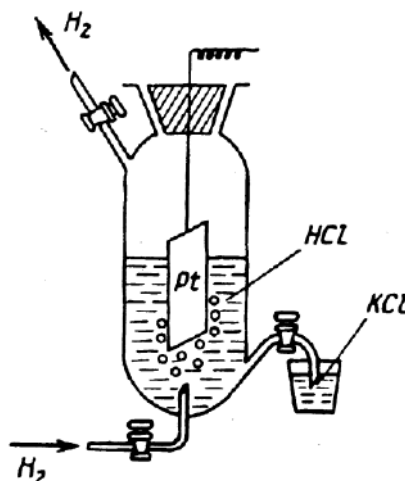


Рис. 29. Стандартный водородный электрод

Потенциал стандартного водородного электрода равен:

$$\varphi_{H^+/H_2, Pt} = \varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}.$$

С учетом того, что $\varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 = 0$, $p_{H_2}^0 = 1 \text{ атм}$, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$, и, заменяя натуральный логарифм десятичным, получаем: $\varphi_{H^+/H_2, Pt} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 \text{ рН}$.

Величины стандартных электродных потенциалов некоторых реакций представлены в приложении в таблице 5П.

8.5. Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал

Окислительно-восстановительный (редокс) потенциал – потенциал, возникающий в системе, состоящей из инертного проводника первого рода и раствора, содержащего окислительно-восстановительную пару.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной системы является редокс-потенциал (от английского RedOx – Reduction/Oxidation), возникающий на границе раздела фаз платина – водный раствор. Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В) и рассчитывается по **уравнению Нернста-Петерса**:

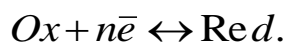
$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активность окисленной и восстановленной форм соответственно; n – число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе. Величина φ^0 – стандартный редокс-потенциал, то есть потенциал, измеренный при условиях $a_{Ox} = a_{Red} = a(H^+) = 1 \text{ моль/л}$ и данной температуре.

Форма записи уравнения Нернста-Петерса при 25 °С:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

В общем виде процесс, сопровождающийся переходом электронов в окислительно-восстановительной полуреакции может быть изображен:



Окислительно-восстановительный потенциал, возникающий в таких системах, зависит от природы редокс-реакции и от активностей обоих электроактивных соединений, а также других возможных участников процесса (например, H^+ , OH^- и т.д.).

Например, если потенциал системы зависит от pH среды, то уравнение Нернста-Петерса принимает следующий вид:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} a^m(H^+),$$

где a – активность ионов гидроксония; m – стехиометрический коэффициент перед ионом водорода в полуреакции.

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов некоторых реакций представлены в приложении в таблице 6П.

8.5.1. Применение редокс-процессов в медицине

В основе многих метаболических превращений, таких, как дыхание, передача нервных импульсов, брожение и других лежат окислительно-восстановительные процессы, которые также играют исключительную роль в обмене веществ и энергии, происходящем в организме человека и животных.

Обмен веществ, в котором окислительно-восстановительные процессы играют столь значительную роль, имеет две стороны: 1) пластическую, сводящуюся к синтезу сложных органических веществ, необходимых организму в качестве «строительных материалов» для обновления тканей и клеток, из веществ, которые поступают главным образом с пищей (это анаболические процессы, или процессы ассимиляции, требующие затрат энергии); 2) энергетическую, сводящуюся к распаду (окислению) сложных высокомолекулярных веществ, играющих роль биологического топлива, до более простых (это катаболические процессы, или процессы диссимиляции, сопровождающиеся освобождением энергии).

В организме человека энергия, выделяемая в ходе окислительно-восстановительных реакций, расходуется на поддержание гомеостаза и регенерацию клеток организма, то есть на обеспечение процессов жизнедеятельности организма.

8.5.2. Применение окислительно-восстановительных процессов в медицине

1. Прогноз совместимости лекарственных препаратов (иодид калия и нитрит натрия, перманганат калия и тиосульфат натрия – несовместимые пары).

2. Нахождение компромиссного потенциала мышечных тканей при диагностике ишемической болезни (норма – 170–220 мВ, снижение до 160 мВ – при болезни).

3. Использование сильных окислителей в качестве антисептических, противомикробных и дезинфицирующих средств (йод, перманганат калия, перекись водорода, соли меди, серебра и ртути).

4. Разрушение токсических веществ, образующихся в ходе метаболизма.

5. Расчет потенциалов в схеме дыхательной цепи.

8.6. Диффузионный и мембранный потенциалы

Диффузионный потенциал возникает на границе между двумя разными растворами электролита или разными концентрациями одного раствора электролита.

Появление диффузионного потенциала обусловлено неравномерным распределением катионов и анионов вдоль границы раздела растворов из-за различий в скорости диффузии ионов через границу раздела.

Диффузионные потенциалы могут возникать и в биологических объектах при повреждении, например, оболочек клеток. При этом нарушается избирательность их проницаемости и электролиты начинают диффундировать в клетку или из нее – в зависимости от разности концентраций. Причем поврежденная ткань заряжается отрицательно по отношению к неповрежденной.

Диффузионный потенциал может сильно возрасти, если растворы электролитов различных концентраций разделить специальной *мембраной*, проницаемой только для ионов одного какого-то знака.

Мембранные потенциалы весьма стойки и могут без изменения сохраняться долгое время. Мембранный потенциал связан с работой натриевой протонной помпы, других механизмов саморегуляции клеточного обмена; с устойчивостью эритроцитов, но особенно хорошо видна роль мембранного потенциала при анализе работы нервных клеток.

8.7. Потенциометрия. Виды электродов

Потенциометрия – это физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения ЭДС гальванической цепи, состоящей из электрода определения и электрода сравнения, опущенных в исследуемый раствор.

Существует два основных вида классификации электродов.

По химическому составу:

- **Электроды 1 рода** – это электроды, электродная реакция которых, обратима только лишь по катиону или по аниону. Например, электроды, образующие элемент Даниэля-Якоби – медный и цинковый.

- **Электроды 2 рода** – это электроды, электродная реакция которых обратима для двух видов ионов: и катионов и анионов.

- **Окислительно-восстановительные электроды (Red – Ox).** Под термином «Red – Ox – электрод» понимают такой электрод, где все элементы полуреакции (и окисленная и восстановленная форма) находятся в растворе. Металлические же электроды, погруженные в раствор, в реакции не участвуют, а служат лишь переносчиком электронов.

По назначению:

- **Электроды сравнения** – это такие электроды, потенциал которых точно известен, устойчив во времени и не зависит от концентрации ионов в растворе. К таким электродам можно отнести: *стандартный водородный электрод, каломельный электрод и хлорсеребряный электрод*.

- **Электроды определения** – это такие электроды, потенциал которых зависит от концентрации каких-либо ионов в растворе, поэтому по величине электродного потенциала можно определить концентрацию этих ионов. Наиболее часто в качестве индикаторных электродов используют *стеклянный и хингидронный электроды*.

8.8. Гальванические элементы

Гальванические элементы – это системы, состоящие из двух электродов, в которых энергия химических реакций превращается в электрическую энергию.

Процессы окисления в электрохимии получили название *анодных процессов*, а электроды, на которых протекают эти процессы, называются *анодами*.

Процессы восстановления в электрохимии получили название *катодных процессов*, а электроды, на которых идут эти процессы, получили название *катодов*.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента – максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента. Если реакция протекает в стандартных условиях, то есть, если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях, то наблюдаемая при этом ЭДС называется стандартной электродвижущей силой E^0 .

ЭДС гальванической цепи представляет собой разность потенциалов катода и анода: $E = \varphi_{\kappa} - \varphi_{\alpha}$.

Выделяют два основных вида гальванических элементов:

1. Биметаллические элементы – системы, состоящие из двух различных электродов.

Примером такого гальванического элемента является медно-цинковый гальванический элемент (*Даниэля-Якоби*).

Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из двух электродов, которые находятся в растворах собственных ионов, в частности, из медной пластинки, погруженной в раствор CuSO_4 и цинковой пластинки, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия

окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга перегородкой (рис. 30).

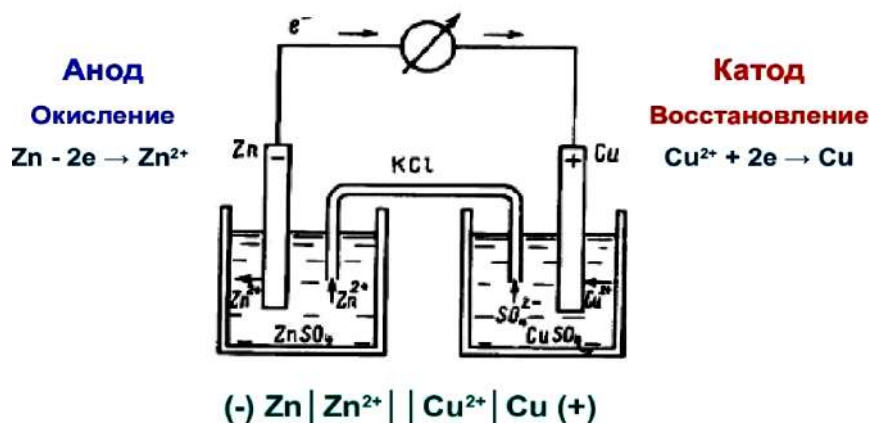


Рис. 30. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби

Потенциал цинкового электрода имеет *более отрицательное значение*, чем потенциал медного, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить с цинкового электрода на медный. Таким образом, цинковый электрод будет анодом, так как на нем проходит процесс окисления цинка, а медный электрод будет катодом, так как на нем происходит восстановление меди. Растворы ZnSO_4 и CuSO_4 связаны «солевым мостиком». *Солевой мостик* – это стеклянная U-образная трубочка, наполненная агар-агаром, набухшим в насыщенном растворе KCl .

Анод: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ – процесс окисления.

Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ – процесс восстановления.

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ – суммарная химическая реакция.

Вследствие протекания этой реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи, то есть электрический ток. Поэтому суммарная реакция в гальваническом элементе называется *токообразующей*.

При схематической записи гальванического элемента границу раздела между проводником первого рода и проводником второго рода изображают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками второго рода – двумя чертами:

(Анод) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ (Катод).

Анод записывается слева, а катод справа.

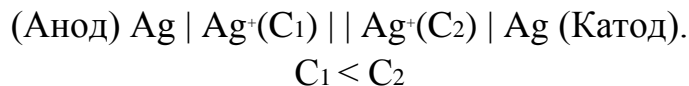
Уравнение для расчета стандартной ЭДС будет выглядеть следующим образом:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0.$$

2. Изометаллические (концентрационные) элементы – это системы, состоящие из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы одинаковых солей, но разной концентрации.

При меньшей концентрации соли преобладает процесс окисления металла, а при большей концентрации соли в растворе преобладает процесс восстановления катионов металла из раствора: первый электрод будет анодом, а второй электрод будет катодом.

Схема элемента:



Анод: $Ag - \bar{e} \rightarrow Ag^+$ – процесс окисления.

Катод: $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$ – процесс восстановления.

$Ag + Ag^+ \rightarrow Ag^+ + Ag$ – суммарная реакция.

Уравнение для расчета ЭДС изометаллического элемента:

$$E = 0,059 \lg(C_2 / C_1).$$

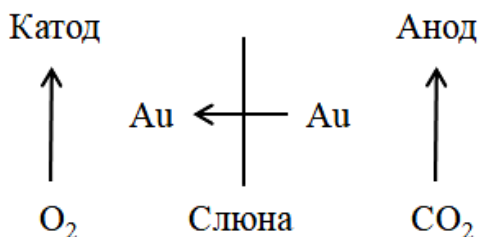
8.9. Электрохимия в стоматологии

Актуальной проблемой в стоматологии является *гальваноз* полости рта. **Гальваноз** – заболевание, обусловленное действием гальванических токов, появляющихся вследствие возникновения электрохимических процессов в полости рта между металлическими протезами.

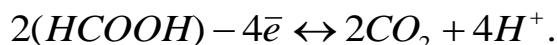
В норме слюна имеет слабощелочную реакцию, но баланс может быть смещен в кислую сторону. При кислой реакции слюны ее электролитические свойства усиливаются, что приводит к процессам коррозии в металлических деталях протезов.

Рассмотрим варианты возникновения коррозионного гальванического элемента в полости рта.

1. Возникновение коррозионного гальванического элемента при наличии протеза из золота (при $pH = 5,5$):



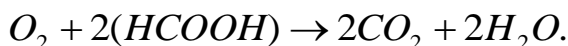
Анодный процесс (окисление):



Катодный процесс (восстановление):

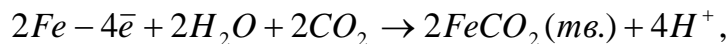
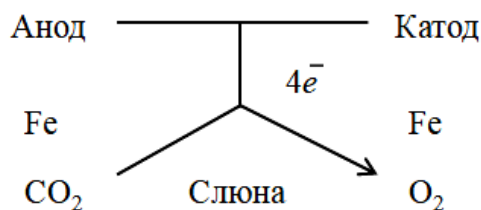


Общая электрохимическая реакция:



$$E = \varphi^0 K - \varphi^0 A = +1,229 - (-0,2) = +1,429V.$$

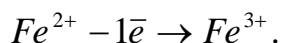
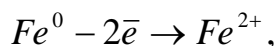
2. Возникновение коррозионного гальванического элемента при наличии протезов из нержавеющей стали:



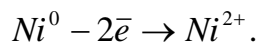
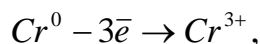
$$E = 1,229 + 0,756 \approx 2B.$$

3. Сравнительные анодные процессы в кислой и нейтральной среде металлического протеза из нержавеющей стали.

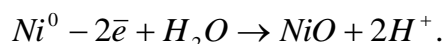
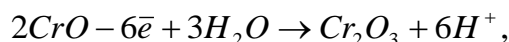
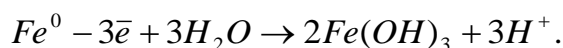
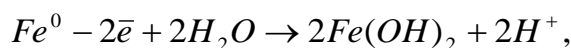
$$pH = 5,5,$$



Идет растворение анодного участка протеза.



В нейтральной среде ($pH = 7,0$) электрохимическая реакция сопровождается избытком водородных ионов, то есть повышенной кислотностью. Образуются наросты малорастворимых $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ на анодных участках протеза.



В кислой среде ($pH < 7,0$) происходит выраженный процесс растворения металлического протеза – анодных участков.

$$\varphi^0 Fe^{2+} / Fe^0 = -0,44B,$$

$$\varphi^0 Cr^{3+} / Cr^0 = -0,74B,$$

$$\varphi^0 Ni^{2+} / Ni^0 = -0,23B.$$

Это явление подтверждается и клинически: у больных, имеющих протезы из нержавеющей стали или хромокобальтового сплава, появляется чувство кислоты, жжения в полости рта.

Таким образом, анодные реакции коррозии протезов характеризуются изменением электродных потенциалов вследствие перехода ионов металлов из твердой фазы (металлические протезы) в жидкую (слюну).

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает электрохимия?
2. Что такое подвижность иона? В каком случае подвижность иона называется предельной подвижностью?
3. В чем заключается эстафетный механизм?
4. На чем основан метод кондуктометрии?
5. Что называется удельной электропроводностью, и в каких единицах она измеряется?
6. Что такое молярная электропроводность? Каковы единицы измерения?
7. Как зависят удельная и молярная электропроводности от температуры?
8. Как зависит электропроводность от концентрации растворов электролитов?
9. Какой вид имеет уравнение Кольрауша и о чем оно свидетельствует?
10. Что такое кондуктометрическое титрование?
11. Каковы достоинства и недостатки кондуктометрического метода анализа?
12. Каковы особенности строения границы раздела двух фаз при наличии в системе ионов и других заряженных частиц?
13. Механизм образования двойного электрического слоя. Строение ДЭС.
14. Виды потенциалов и их характеристики.
15. Дайте определение понятия «электрод». Напишите уравнение Нернста.
16. Что означает термин «стандартный потенциал данного электрода»?
17. Опишите устройство стандартного водородного электрода.
18. Напишите уравнение Нернста-Петерса. Укажите величины, входящие в это уравнение.
19. Как на практике определяется величина стандартного электродного потенциала окислительно-восстановительной пары?
20. Роль окислительно-восстановительных процессов в жизнедеятельности организмов.
21. Применение окислительно-восстановительных процессов в медицине.
22. Что такое потенциометрия?
23. Что определяют методом потенциометрического титрования?
24. Классификация электродов и их характеристики.
25. Что такое гальванический элемент? Классификация гальванических элементов.
26. Что такое электродвижущая сила?
27. Какие реакции протекают на катоде и аноде электрохимической ячейки?
28. Устройство гальванического элемента Даниэля-Якоби.
29. Что такое солевой мостик? Назовите его назначение.
30. Электрохимия в стоматологии.

9. НАЧАЛО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОСНОВЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИИ БИОПОЛИМЕРОВ

9.1. Введение в органическую химию

Органическая химия – раздел химии, предметом изучения которого являются соединения углерода с другими элементами, называемые органическими соединениями, а также законы превращения этих веществ.

Основные атомы органогены – составляют основу живой материи: углерод *C*, водород *H*, азот *N*, кислород *O*, сера *S*, фосфор *P*.

Главные задачи органической химии, как науки:

1. Получение природных и синтез новых органических соединений с ценными свойствами (биоактивных веществ, лекарственных препаратов, красителей, пищевых продуктов, полимерных, композиционных и наноразмерных материалов и пр.).

2. Установление строения синтезированных и имеющих в природе органических веществ.

3. Изучение закономерностей протекания и механизмов реакций органических соединений. Установление строения промежуточных частиц – интермедиатов реакций.

4. Внедрение достижений органической химии в практику человеческой деятельности.

К изделиям органического синтеза относятся: продукты нефтепереработки; все виды топлива и ПАВ; полимеры, в частности, волокнистые и пластмассовые материалы, резины, пленки, лакокрасочные и клеевые материалы; химикаты для поддержания жизнедеятельности высшей органики; фармацевтические препараты; добавки, придающие другим веществам определенный вкус, запах и цвет.

Органическая химия тесно связана со смежными естественными науками – биохимией, медициной и биологией.

На стыке биохимии и органической химии сформировалась самостоятельная наука – биоорганическая химия. Научную основу биоорганической химии составляют закономерности взаимосвязи строения и реакционной способности органических соединений. Объектами изучения являются биополимеры, витамины, гормоны, антибиотики, сигнальные вещества, биологически активные вещества растительного происхождения, а также синтетические регуляторы биологических процессов (лекарственные препараты, пестициды и др.) (рис. 31).

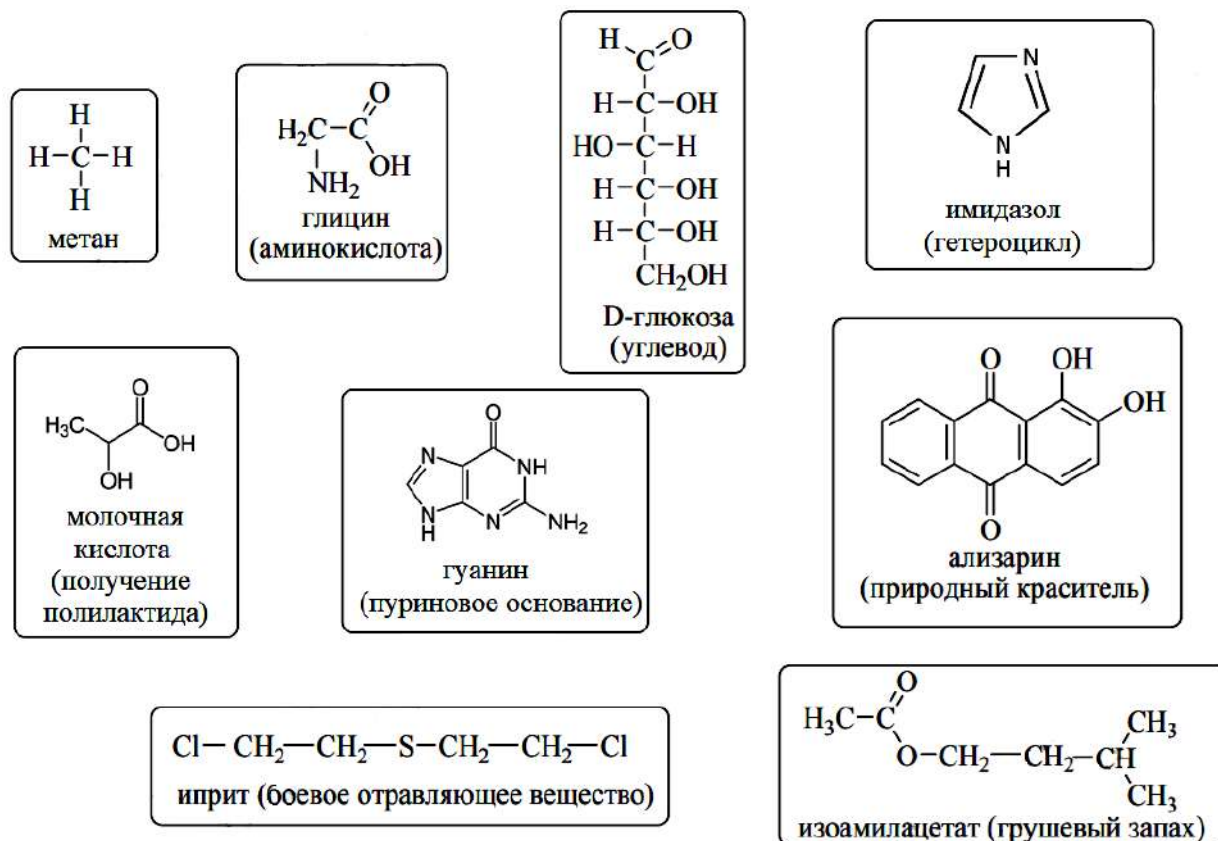


Рис. 31. Примеры молекул органических веществ

К основным задачам биоорганической химии относятся:

1. Разработка методов выделения и очистки природных соединений; характерная особенность биоорганической химии – использование при этом специфических биологических функций изучаемого вещества для контроля стадий очистки (например, контроль чистоты антибиотика ведется по его антимикробной активности, гормона – по его влиянию на определенный физиологический процесс и т.д.).

2. Определение строения и конфигурации изучаемого соединения, для чего используют различные физические, химические и физико-химические методы.

3. Разработка методов синтеза как самих природных биологически важных веществ, так и ряда их аналогов. Синтез биополимеров и их аналогов необходим для решения важной задачи биоорганической химии – изучения зависимости биологических свойств от строения изучаемого вещества.

4. Изучение зависимости биологического действия от строения.

5. Выяснение химизма взаимодействия биологически активного вещества с живой клеткой или с ее компонентами.

9.2. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова

Впервые основные положения *теории химического строения* были высказаны А. М. Бутлеровым в докладе «О химическом строении веществ» (г. Шпейер, 1861).

Основные положения теории химического строения:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается одной структурной формулой (формулой строения).

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).

3. Свойства веществ зависят от их химического строения.

4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предвидеть свойства.

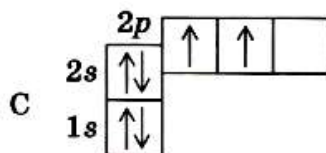
5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А. М. Бутлеров дал объяснение явлению **изомерии**, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них.

9.3. Электронное строение и типы гибридизации атома углерода

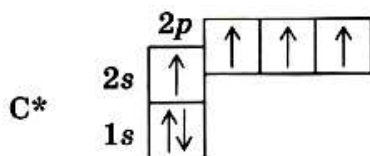
Строение атома элемента углерода включает две оболочки, на которых расположено шесть электронов. Валентность углерода, входящего в состав органических веществ, постоянна и равна IV. Это значит, что на внешнем электронном уровне находится четыре электрона, а на внутреннем – два.

Изобразим электронно-графическую формулу атома углерода:



Валентность химического элемента чаще всего определяется числом **неспаренных электронов**.

Атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, поэтому с их участием могут образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а четырёхвалентен. Это можно объяснить тем, что в возбуждённом (получившем дополнительную энергию) атоме происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на $2p$ -орбиталь².



Такой атом имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырёх ковалентных связей. Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома перекрывалась с орбиталью другого. При этом, чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

Атом углерода имеет два вида орбиталей: s -орбитали сферической формы и p -орбитали в форме гантели или объёмной восьмёрки (рис. 32).

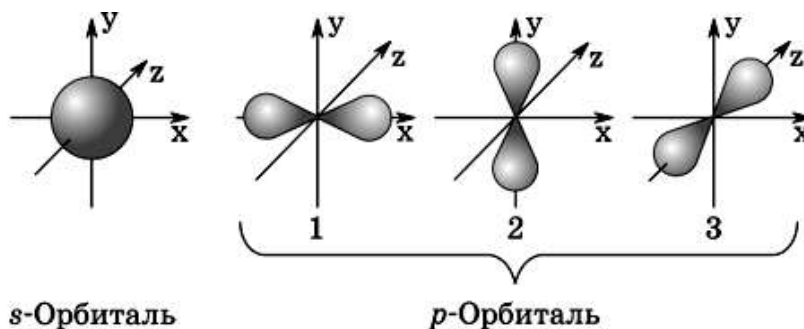
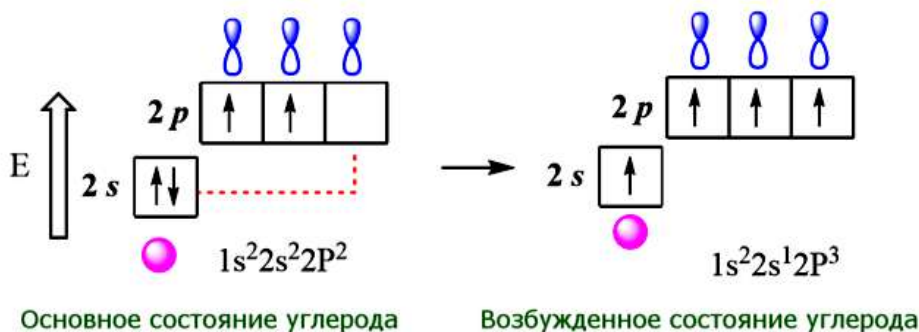


Рис. 32. Форма s - и p -орбиталей

Изобразим электронно-графическую формулу атома углерода с учетом орбиталей:

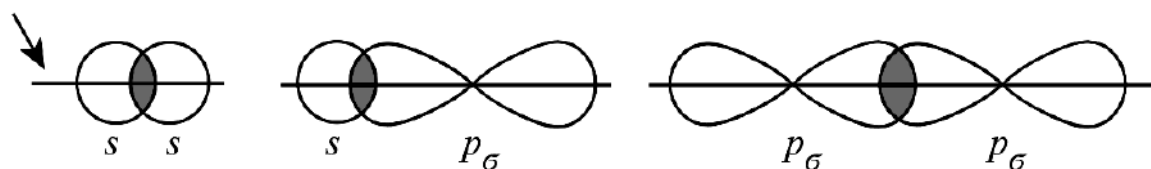


² **Атомной орбиталью (АО)** называется графическое трехмерное изображение электронной плотности, то есть область пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.

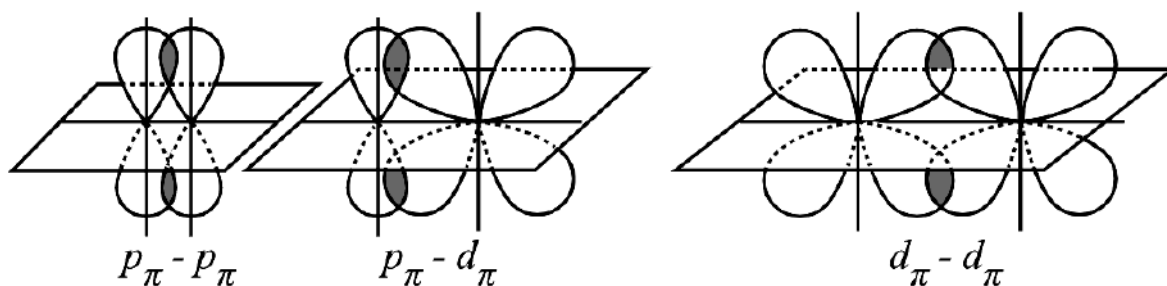
При перекрывании двух атомных орбиталей образуется ковалентная связь двух типов: σ (сигма)- и π (пи)-связи.

σ -Связи образуются при осевом перекрывании негибридизованных или гибридных атомных орбиталей; область максимальной электронной плотности сосредоточена между ядрами на прямой, соединяющей центры атомов.

линия связи



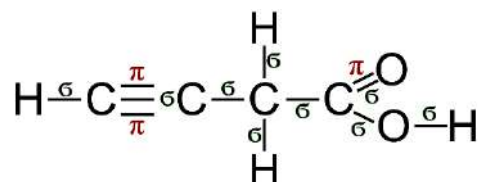
π -связи образуются при боковом перекрывании негибридизованных p -орбиталей; области максимальной электронной плотности расположены над и под прямой, соединяющей центры атомов.



При ковалентном типе связи σ -связь между любыми двумя атомами есть всегда, а π -связь имеет только в случае кратных (двойных, тройных) связей. При этом:

- Одинарная связь является σ -связью.
- Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи.
- Тройная связь образована одной σ - и двумя π -связями.

Укажем данные типы связей в молекуле бутин-3-овой кислоты:



Вернемся к перекрыванию атомных орбиталей (атомов C и H): три связи $\text{C}-\text{H}$ будут одинаковыми, а четвертая должна отличаться по прочности. В действительности это не так. Несоответствие исключается

предположением о гибридизации различающихся по форме и энергии АО с появлением гибридных АО. В результате валентные электроны оказываются не на чистых s - и p -орбиталях, а на одинаковых гибридных.

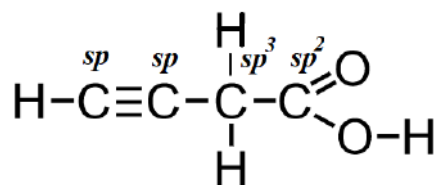
Гибридизация – это смешение атомных орбиталей различного типа (например, s и p), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали (например, sp^3 , sp^2 , sp) (табл. 14).

Таблица 14

Типы гибридизации атома углерода

Количество атомов, с которыми связан атом углерода	Типы гибридизации атома углерода	Примеры веществ
4 атома	sp^3	CH_4 – метан
3 атома	sp^2	$H_2C=CH_2$ – этилен
2 атома	sp	$HC\equiv CH$ – ацетилен

Пример типов гибридизации атомов углерода:



sp^3 -гибридизация

sp^3 -Гибридизация (тетраэдрическая) происходит при смешивании 1 s - и 3 p -орбиталей, образуя четыре равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали (рис. 33).

Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, тогда как ядро центрального атома расположено в центре описанной сферы этого тетраэдра. Угол между любыми двумя осями приближённо равен $109^\circ 28'$ (рис. 34).

Все связи атома углерода в sp^3 -гибридизации одинарные, таким образом, sp^3 -гибридный атом углерода соединён с другими атомами четырьмя σ -связями.

Если гибридные орбитали углерода перекрываются с шарообразными s -орбиталями атома водорода, то образуется простейшее органическое

соединение метан CH_4 – предельный углеводород (рис. 35). Строение молекулы этана представлено на рис. 36.

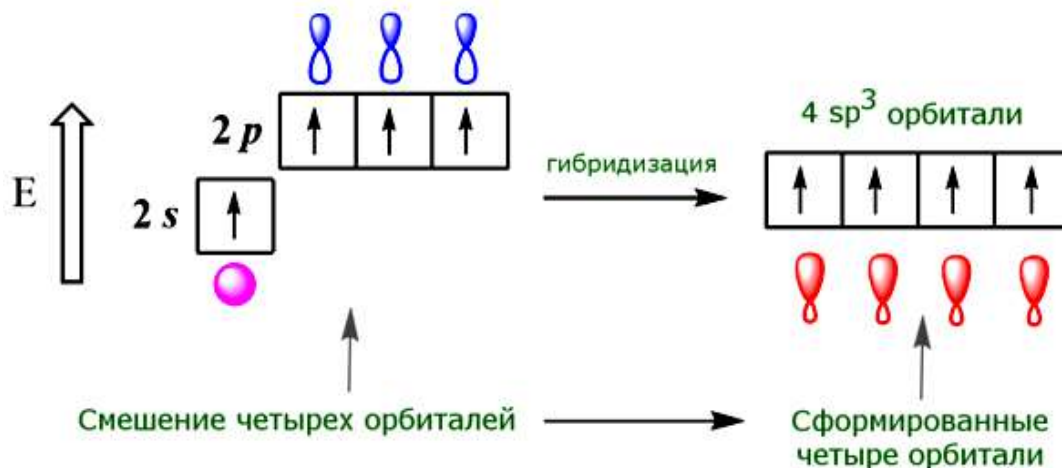


Рис. 33. sp^3 -Гибридизация

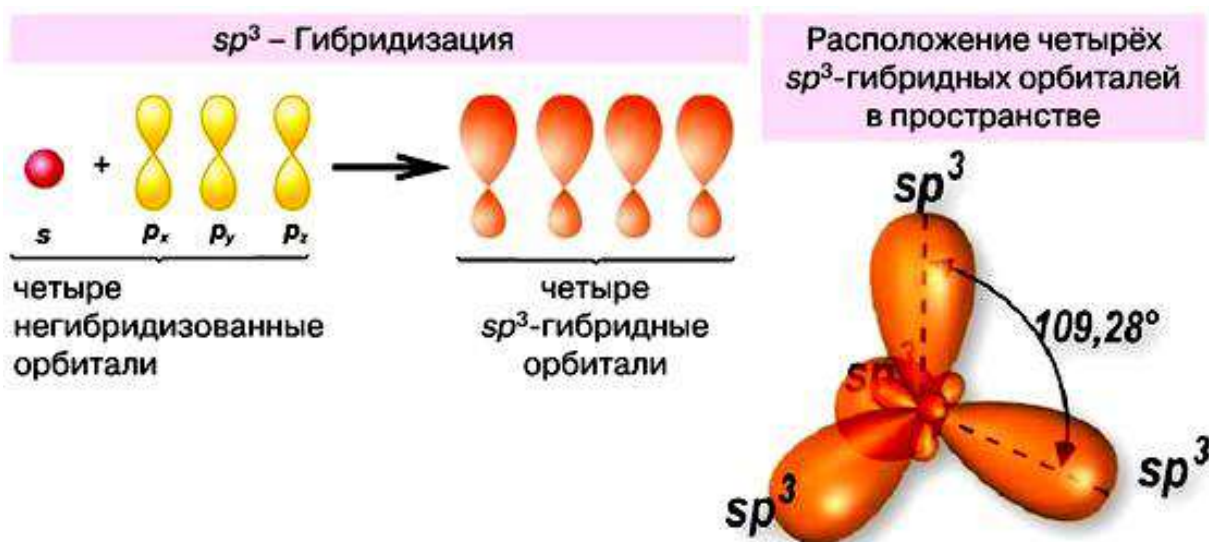


Рис. 34. Расположение орбиталей внешнего энергетического уровня

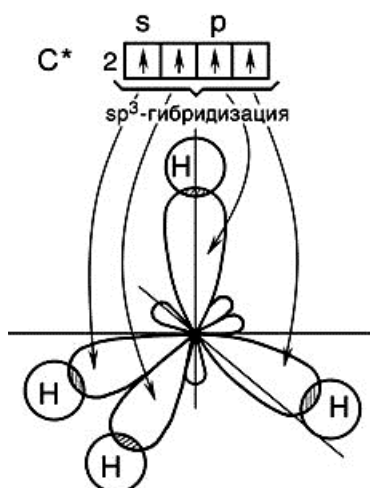


Рис. 35. Образование молекулы метана CH_4

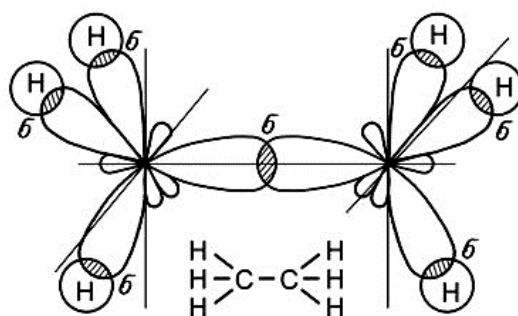


Рис. 36. Молекула этана C_2H_6

Представление о гибридизации орбиталей используют также для описания других атомов, например атома азота, кислорода, галогенов.

sp^2 -Гибридизация

sp^2 -Гибридизация (тригональная) происходит при смешивании 1 s - и 2 p -орбиталей (рис. 37).

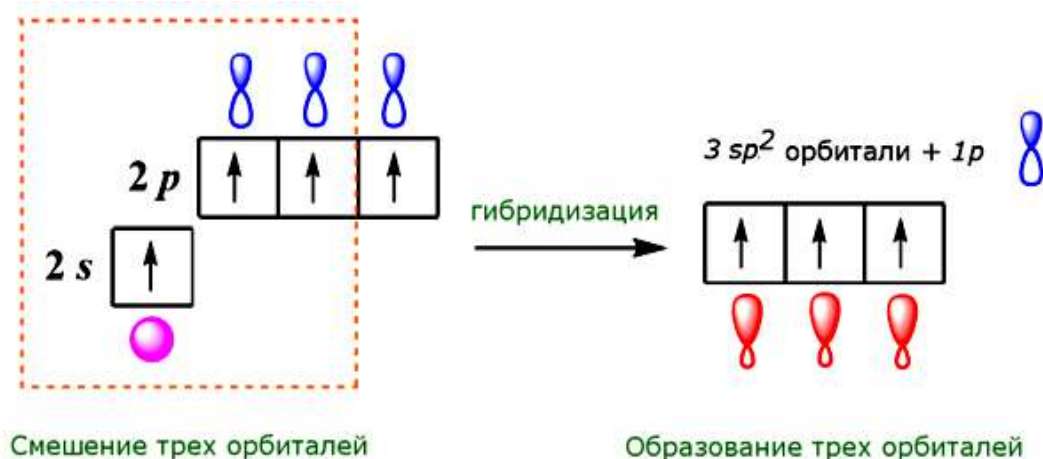


Рис. 37. sp^2 -Гибридизация

Образуются три гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120° . Негибридная p -атомная орбиталь перпендикулярна плоскости и, как правило, участвует в образовании π -связей (рис. 38).

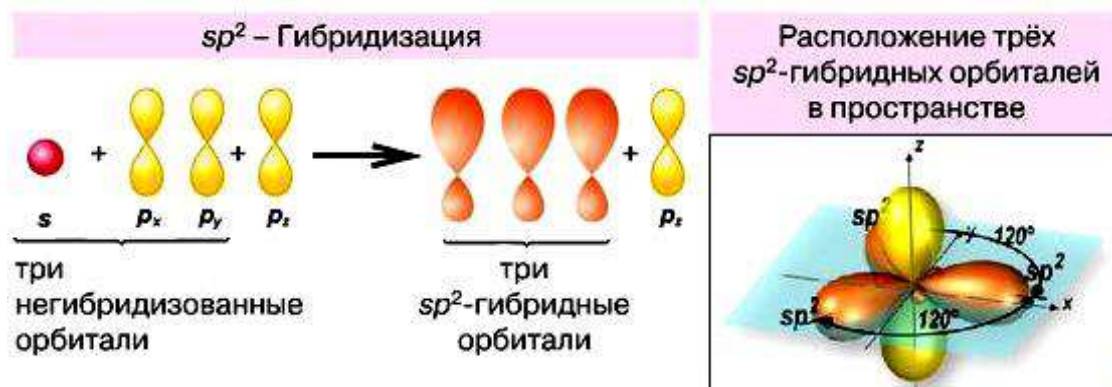


Рис. 38. Расположение орбиталей внешнего энергетического уровня

sp^2 -Гибридный атом углерода в молекуле соединён с двумя атомами одинарными связями, представляющими собой σ -связи, а с третьим – двойной, включающей в себя одну σ -связь и одну π -связь.

Взаимодействие свободных гибридных орбиталей углерода с 1 s -орбиталями атомов водорода приводит к образованию молекулы этилена C_2H_4 (рис. 39).

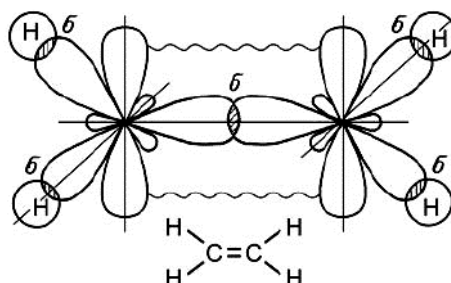


Рис. 39. Образование молекулы этилена C_2H_4

Перекрытие электронных орбиталей в случае π -связи меньше и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер атомов, поэтому эта связь менее прочная, чем σ -связь.

Бензол (простейший представитель ароматических углеводородов) содержит шесть атомов углерода, связанных между собой в цикл (бензольное кольцо), при этом каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 40).

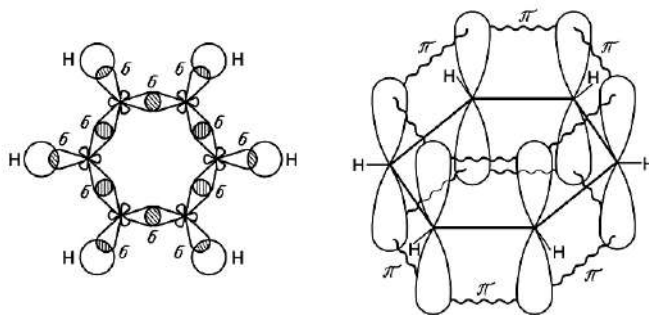


Рис. 40. sp^2 -Орбитали и π -связи в молекуле бензола C_6H_6

sp -Гибридизация

sp -Гибридизация (линейная) происходит при смешивании одной s - и одной p -орбиталей (рис. 41).

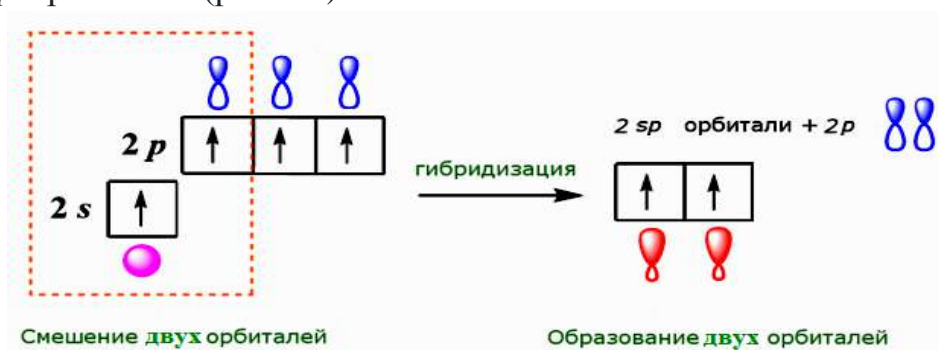


Рис. 41. sp -Гибридизация

Образуются две равноценные sp -атомные орбитали, расположенные линейно под углом 180° . Две оставшиеся негибридные p -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях и участвуют в образовании π -связей (рис. 42).

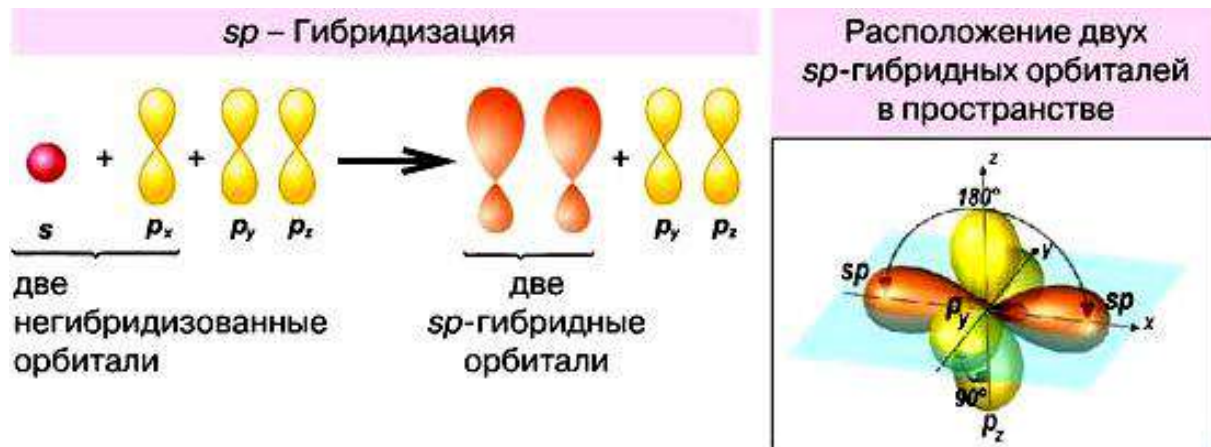


Рис. 42. Расположение орбиталей внешнего энергетического уровня

Тройная связь включает в себя одну σ - и две π -связи (рис. 43).

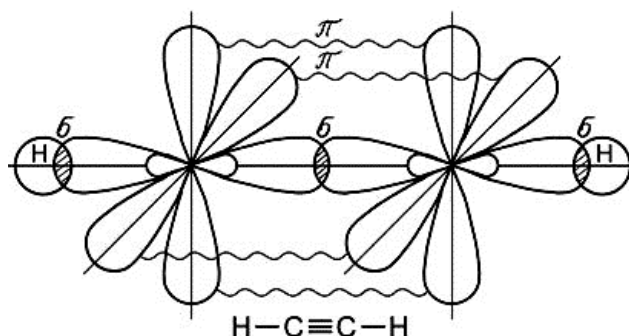


Рис. 43. Образование молекулы ацетилена C_2H_2

9.4. Классификация органических соединений

Для классификации органических соединений в молекуле принято выделять углеродный скелет (схема 4) и функциональные группы (схема 5).

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Углеродные скелеты разделяют на ациклические (не содержащие циклов) и циклические.

Ациклические соединения (алифатические соединения, соединения жирного ряда) – органические соединения, в молекулах которых отсутствуют циклы, и все атомы углерода соединены между собой в прямые или разветвлённые (открытые) цепи.

Алифатические соединения еще называют соединениями жирного ряда, так как впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, то соединения, содержащие только одинарные связи $C-C$, называют **насыщенными**, соединения с кратными связями называют **ненасыщенными**.

Простейший представитель насыщенных углеводородов – метан CH_4 .

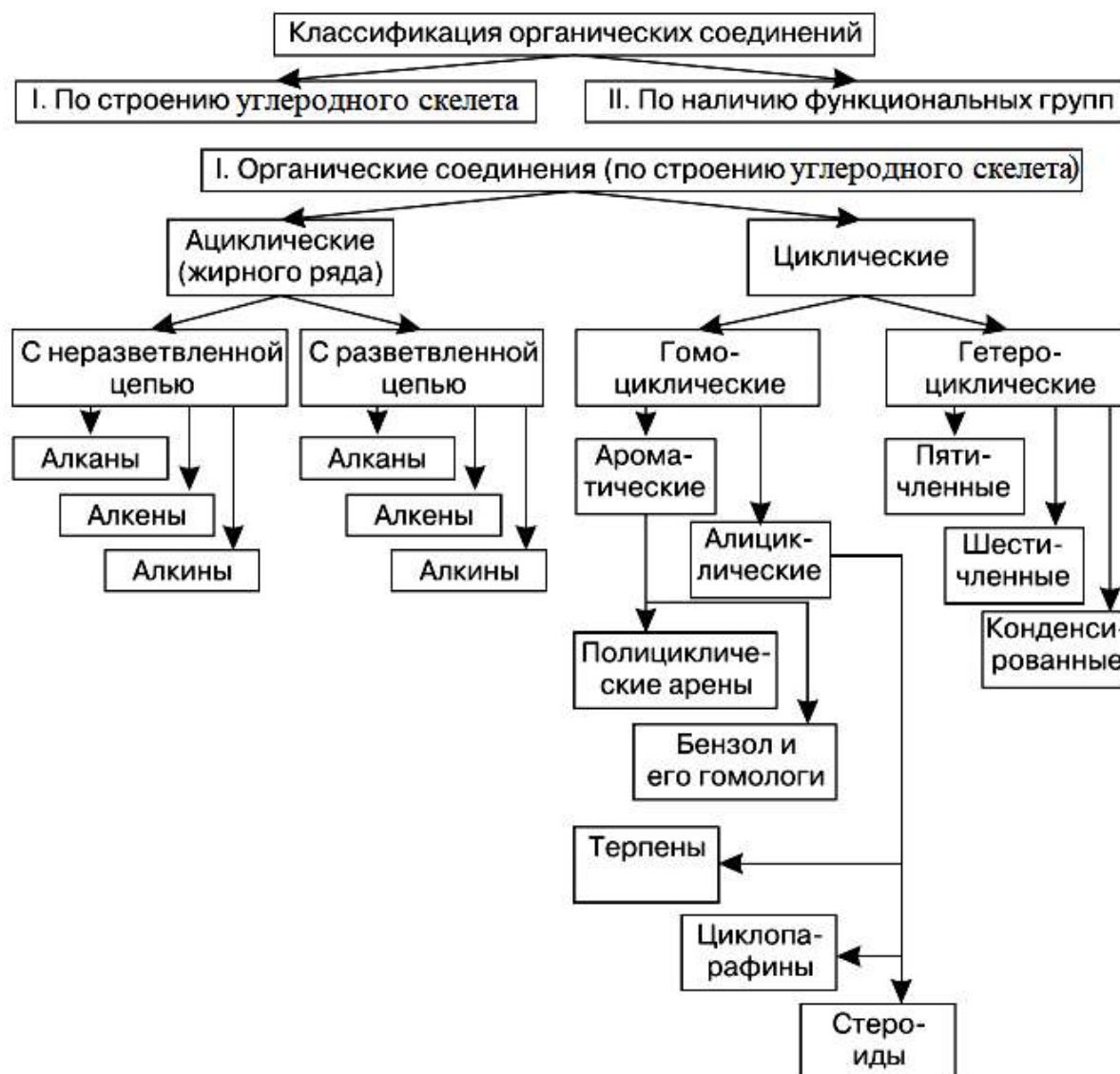
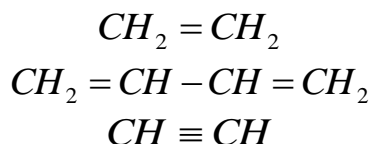


Схема 4. Классификация органических соединений по строению радикала

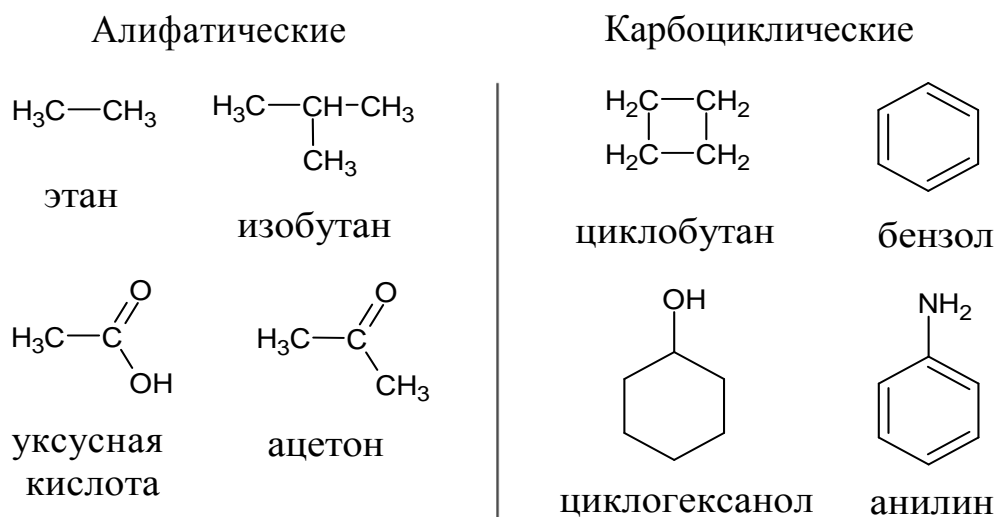
Простейшие представители ненасыщенных углеводородов – этилен, бутадиен-1,3 и ацетилен:



В молекулах алифатических соединений могут содержаться различные функциональные группы: гидроксильная – OH , альдегидная – $C(O)H$, карбоксильная – $COOH$ и др. В таких случаях образуются алифатические спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и т. д.

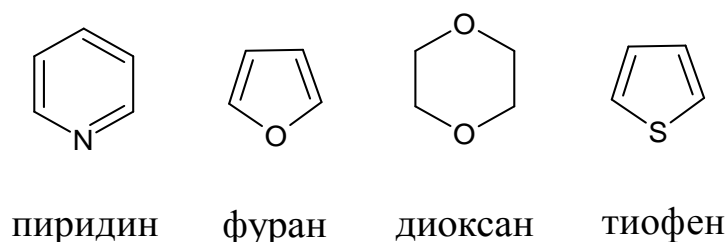
Соединения, содержащие кольца, называются **циклическими**, и если их кольца состоят только из атомов углерода, то это – карбоциклические соединения. Их можно также называть гомоциклическими соединениями. Корень «гомо» происходит от греческого слова, означающего «тот же самый».

Примерами карбоциклических соединений являются циклобутан, бензол, циклогексанол и анилин, структурные формулы которых приведены ниже:



Циклы гетероциклических соединений содержат, кроме атомов углерода, другие атомы, например, атомы кислорода, азота, серы. Корень «гетеро» происходит от греческого слова, означающего «иной».

Примеры гетероциклических соединений:



Функциональные группы. Основу каждого ряда составляют простейшие органические соединения, молекулы которых состоят только

из углерода и водорода – *углеводороды*. Для гетероциклических соединений основу составляют гетероциклические системы, не содержащие других функциональных групп (гетероатом можно рассматривать как функциональную группу).

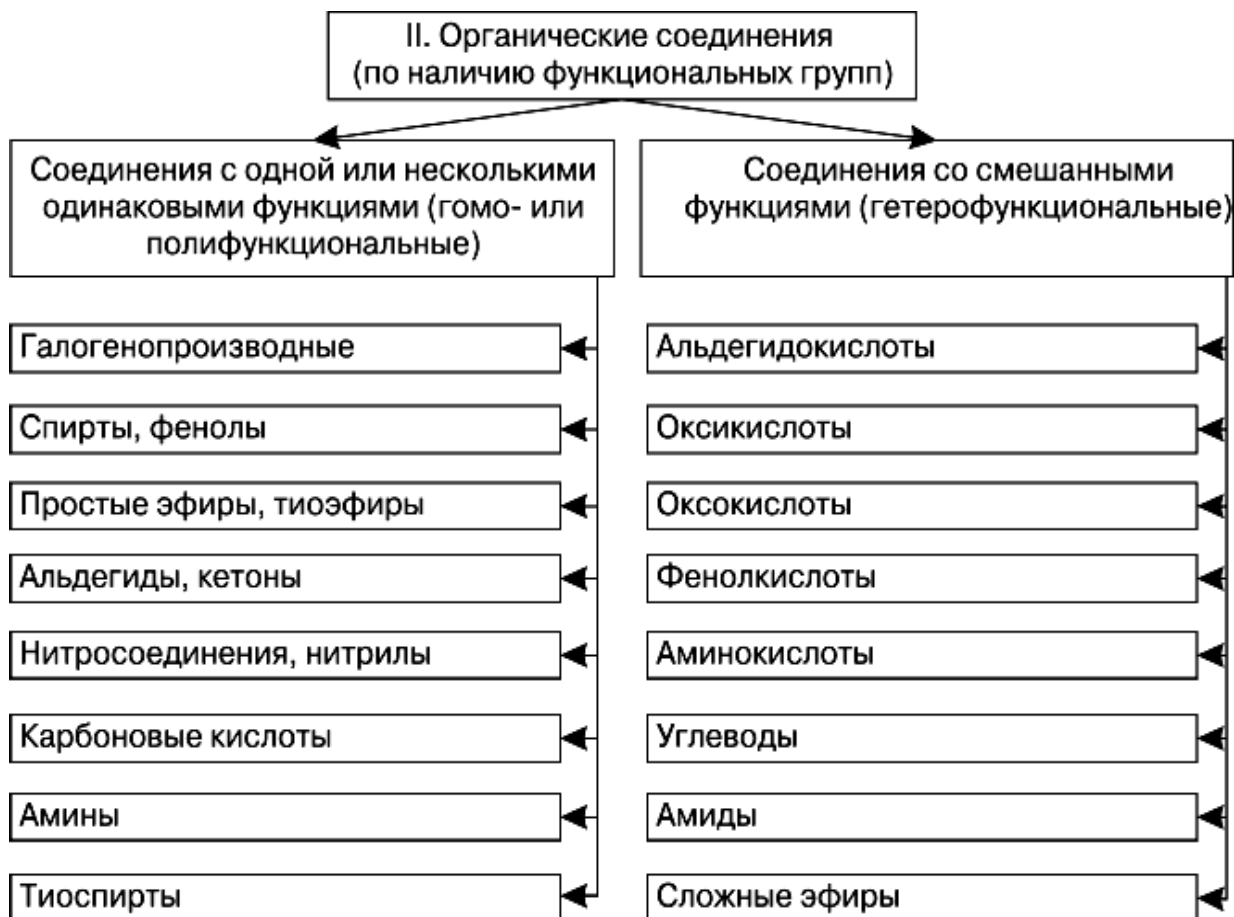


Схема 5. Классификация органических соединений по наличию функциональных групп

Атом или группа атомов, связанных определённым образом, определяющие принадлежность вещества к конкретному классу и характеризующие их наиболее существенные свойства, называются **функциональными группами**.

Ранее функциональную группу называли «характеристическая функция» (понятие ввёл французский химик Ф. Массье в 1869 г.).

Функциональная группа оказывается окончательным признаком, по которому соединения относятся к тому или иному классу (табл. 15).

Важнейшие функциональные группы

<div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">убывание старшинства</div> <div style="text-align: center;">↓</div>	Функциональная группа	Название группы	Класс соединений	Общая формула	Пример
		Карбоксильная	Карбоновые кислоты	$R-C(=O)OH$	$H_3C-C(=O)OH$ уксусная кислота
		Карбонильная	Альдегиды	$R-C(=O)H$	$H_3C-C(=O)H$ ацетальдегид
		Карбонильная	Кетоны	$R-C(=O)R^1$	$H_3C-C(=O)CH_3$ ацетон
	-OH	Гидроксильная	Спирты	R-OH	H_3C-OH метиловый спирт
			Фенолы		 фенол
	-NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	R-NH ₂	H_3C-NH_2 метиламин
	-NO ₂	Нитрогруппа	Нитросоединения	R-NO ₂	$H_5C_2-NO_2$ нитроэтан
	-F, -Cl, -Br, -I	Фтор, хлор, бром, йод	Галоген-производные	R-Hal	H_5C_2-Cl хлорэтан

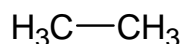
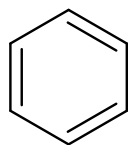
9.5. Запись формул органических соединений

Химическая формула – это представление молекулы индивидуального соединения с помощью химической символики. По характеру и объёму представляемой информации о веществах различают **эмпирические, молекулярные, структурные и пространственные** формулы.

Эмпирическая формула показывает низшее целочисленное соотношение между атомами, входящими в состав одной молекулы. Она устанавливается на основании данных элементного анализа. Например, *CH* – эмпирическая формула бензола.

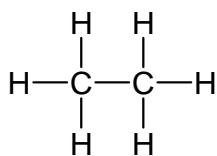
Молекулярная формула (её ещё называют валовой или брутто-формулой) показывает истинное число атомов элементов, входящих в состав одной молекулы соединения. Соответственно молекулярная формула бензола C_6H_6 .

Структурная формула показывает порядок соединения атомов в молекуле. Её составляют по правилам валентности, соединяя в определённом порядке символы элементов валентными чёрточками. Одна чёрточка обозначает одинарную связь, две – двойную, три – тройную. При составлении структурных формул учитываем, что водород всегда одновалентен, кислород двухвалентен, а углерод, за очень редким исключением, четырёхвалентен. В *сокращённых структурных* формулах указывают только связи между углеродными атомами и связи углерода с функциональными группами (а иногда только с функциональными группами). Все остальные связи не изображают. Структурные формулы бензола и этана соответственно:

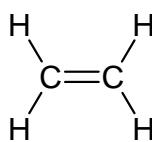


В органической химии структурной формуле уделяется первостепенное внимание, так как она в зашифрованном виде содержит много информации о представляемом веществе.

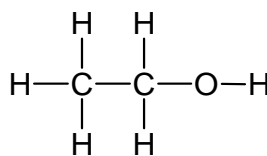
В *полных структурных* формулах указывают все связи между атомами, входящими в состав молекулы. Покажем это на примере простейших органических соединений – этана (C_2H_6), этилена (C_2H_4) и этилового спирта (C_2H_5OH):



этан

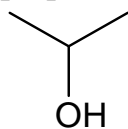


этилен

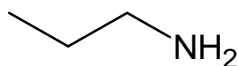


этиловый спирт

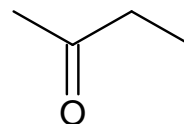
Есть много вариантов написания структурных формул. Химики-органики часто не указывают углеродных и водородных атомов, используя *систему графов*:



пропанол-2



n-пропиламин

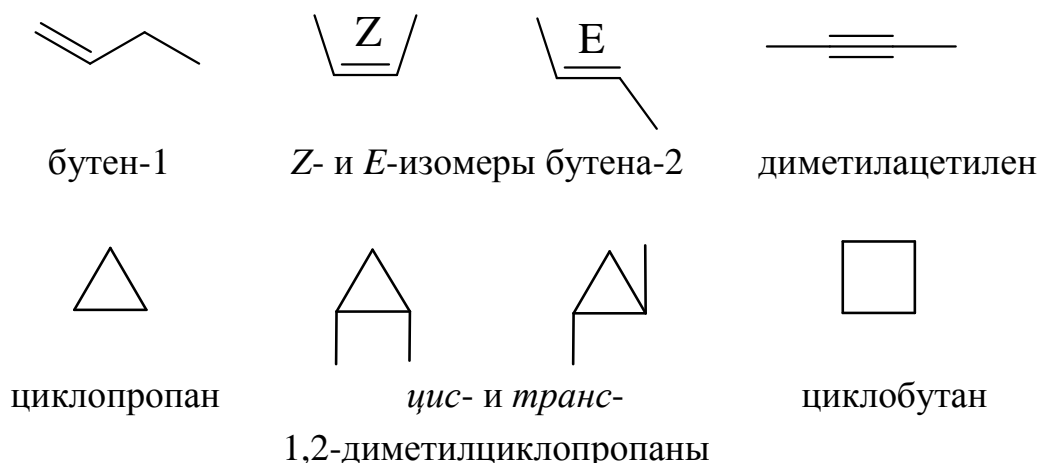


метилэтилкетон

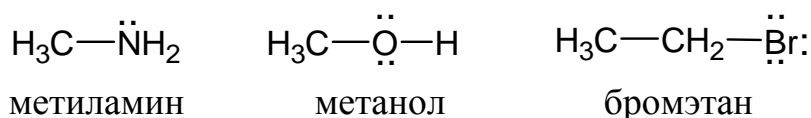
Вершины графов – это атомы углерода, а соединяющие их линии – это связи $C-C$ или связь углерода с любым органогеном. Атомы водорода, связанные с гетероатомами (в наших примерах это O и N) указываются.

Использование кратких графических формул получило широкое распространение в научной литературе. В ряде научных журналов (в том числе и на русском языке) аннотации или резюме к статьям приводятся не в текстовом варианте, а в виде кратких графических формул. Таким образом, графическая формула стала частью международного языка химиков.

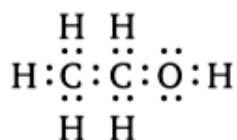
Ниже приведены характерные примеры представления структурных формул с помощью системы графов.



Некоторые атомы, входящие в состав молекулы, содержат во внешнем (валентном) электронном слое *неподелённые электронные пары (НЭП)*, то есть пары электронов, которые не участвуют в образовании связи между атомами. В структурных формулах их изображают точками (по количеству электронов). Число таких НЭП (обычно на атомах азота, кислорода, серы, галогенов) может быть легко определено на основании *правила октетов*. Для каждого из этих атомов сумма неподелённых и обобществлённых валентных электронов равна 8. Ниже приведены структурные формулы такого типа соединений:

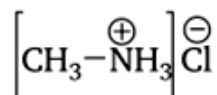


Кроме того, существует такое понятие, как электронные формулы, в которых показывают порядок соединения атомов в молекуле с обозначением точками *всех внешних электронов*, как участвующих в образовании связей, так и НЭП. Например, электронная формула этилового спирта будет иметь вид:

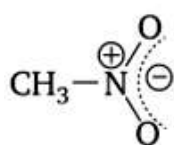


Такие формулы называют еще формулами Льюиса.

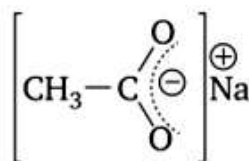
Если органическая молекула содержит ионную связь, то заряды на соответствующих атомах обозначают знаками + и –. Например, хлористый метил аммоний:



Если заряд одного знака распределён на несколько атомов, то это тоже указывается:



нитрометан



ацетат натрия

Делокализация заряда – явление весьма характерное для органических ионов (карбокатионов и карбанионов), являющихся промежуточными продуктами гетеролитических органических реакций.

Способы изображения *пространственного* строения молекул:

- Модель Дрейдинга (метан).



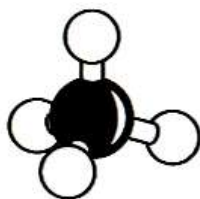
Модели Дрейдинга точно передают валентные углы и межъядерные расстояния. Ядра атомов в них обозначаются точками соединения стержней, расположенных по линии связи.

- Модель Стюарта-Бриглеба (полусферическая) (метан).



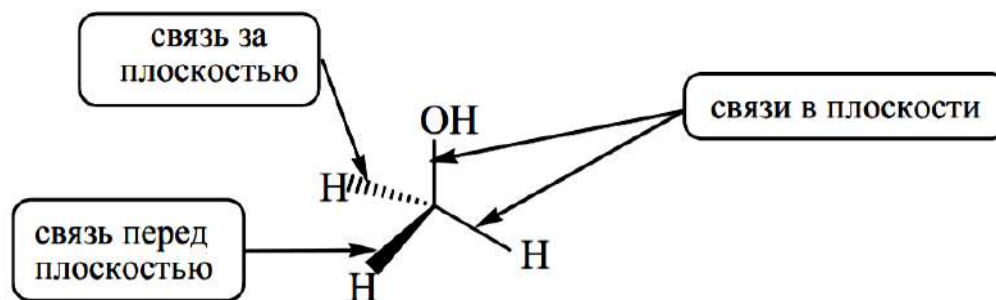
Полусферические модели точно передают соотношение длин связей, валентных углов и заполненность межъядерного пространства в молекулах. Однако, эта заполненность не всегда позволяет получить наглядное представление о взаимном расположении ядер атомов в молекуле.

- Шаростержневая модель (метан).



Недостаток шаростержневых моделей состоит в том, что они не создают картину заполнения межъядерного пространства электронной плотностью.

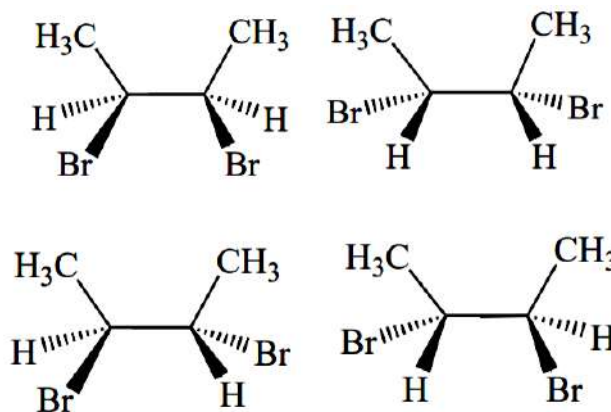
- Стереохимические³ формулы (метанол).



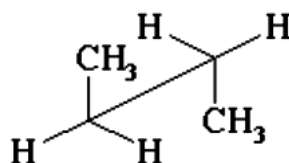
Существуют следующие правила написания стереохимических формул:

1. Связи между атомами, лежащие в одной плоскости, обозначают обычными валентными черточками —.
2. Связи, выходящие из этой плоскости к наблюдателю, обозначают сплошным клином ►.
3. Связи, выходящие за данную плоскость от наблюдателя, обозначают заштрихованным клином или пунктиром '----'.

Трехмерные клиновидные проекции успешно применяют также для изображения молекул с двумя и более **асимметрическими**⁴ атомами углерода. Для 2,3-дибромбутана трехмерные клиновидные проекции четырех стереоизомеров имеют вид:



- Перспективные формулы (бутан) используются для изображения двухуглеродных фрагментов молекул.

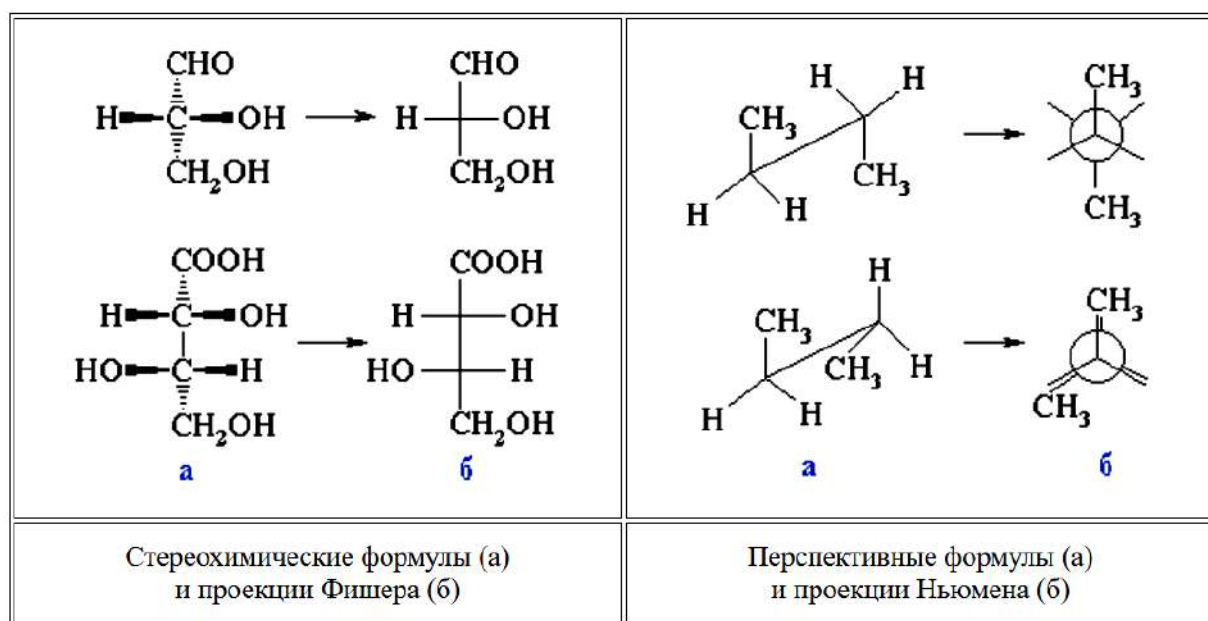


³ **Стереохимия** – учение о пространственных свойствах молекул; она изучает пространственное (трехмерное) строение молекул и его влияние на их физические и химические свойства, характер и механизм протекания химических процессов.

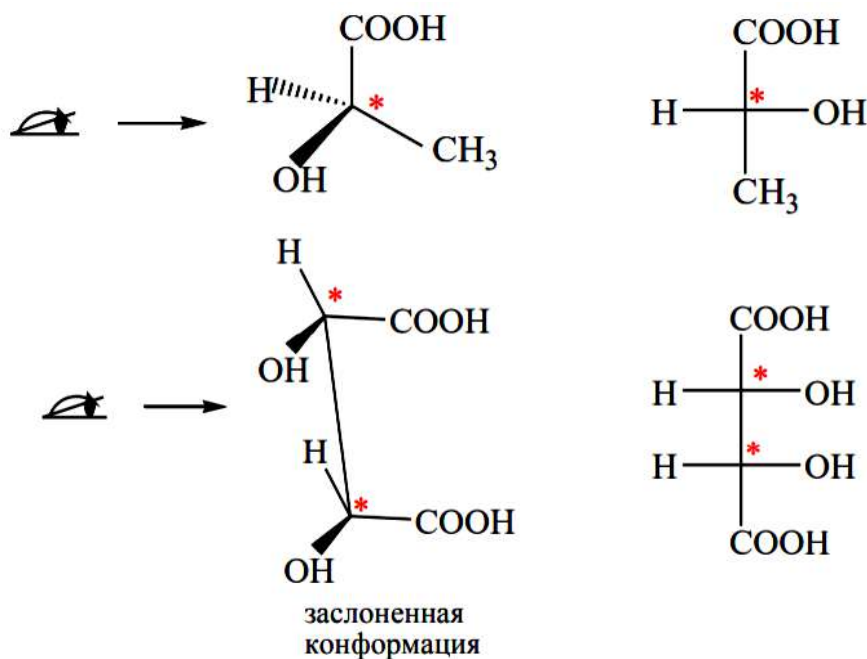
⁴ **Асимметрический атом углерода** – атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями

• Проекционные формулы Фишера и Ньюмена

Проекционные формулы Ньюмена применяют для изображения двухуглеродных фрагментов молекул. Формулы Ньюмена строят, рассматривая изображение молекулы вдоль любой C–C-связи: ближний атом обозначают точкой, а удаленный – окружностью. Остальные связи изображают сплошными линиями под углом 120°. Проекционные формулы Ньюмена наглядно отражают двугранный угол между различными заместителями.

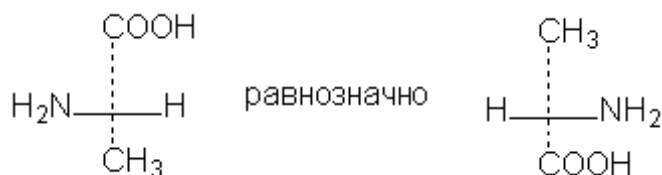


Проекционные формулы Фишера:

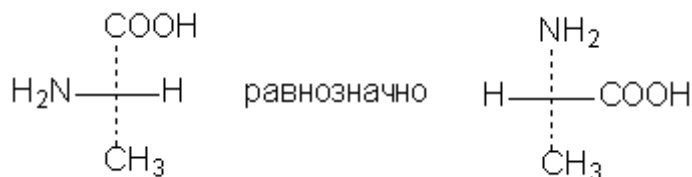


Для того, чтобы сопоставлять «нестандартно» написанные проекционные формулы, надо знать следующие правила преобразования проекционных формул Фишера.

1. Формулы можно вращать в плоскости чертежа на 180° , не меняя их стереохимического смысла:



2. Две (или любое четное число) перестановки заместителей⁵ у одного асимметрического атома не меняют стереохимического смысла формулы:



3. Одна (или любое нечетное число) перестановок заместителей у асимметрического центра приводит к формуле оптического антипода⁶:



9.6. Гомология

Гомологический ряд. Для описания органических соединений полезным является понятие гомологического ряда. **Гомологический ряд образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу $-\text{CH}_2-$ и обладающие сходными химическими свойствами.**

Группы CH_2 называются **гомологической разностью**.

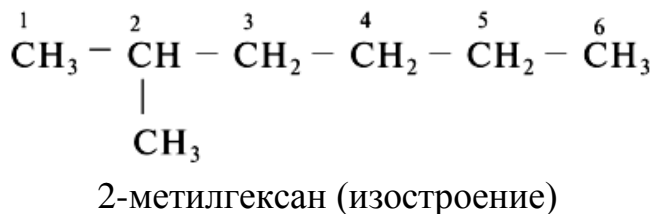
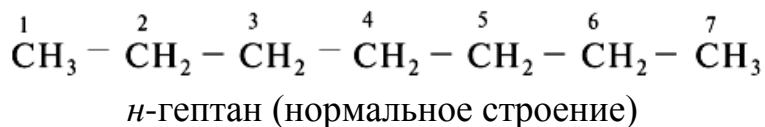
Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель – метан CH_4 . Гомологами метана являются: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

⁵ **Заместители** – атомы или группы атомов условно замещающие в родоначальной молекуле атомы водорода. Их делят на радикалы и функциональные группы.

⁶ **Оптические антиподы** – изомеры, физические и химические свойства которых в обычных условиях одинаковы, за исключением одного – знака вращения плоскости поляризации. (Если один из оптических антиподов имеет, например, удельное вращение $+20^\circ$, то другой – удельное вращение -20°).

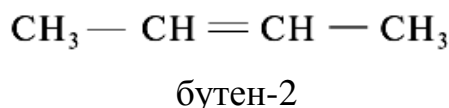
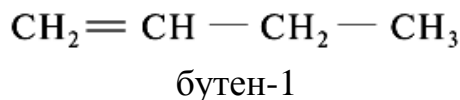
Примеры к схеме 6:

1. *Изомерия углеродного скелета:*

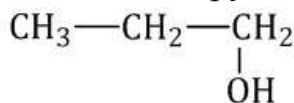


2. *Изомерия положения*

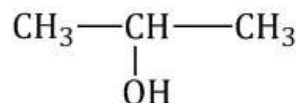
а) кратных связей:



б) функциональной группы:

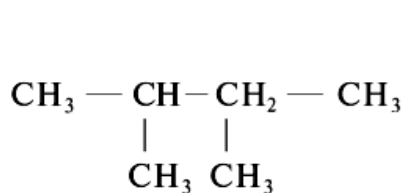


пропанол-1, *n*-пропиловый спирт

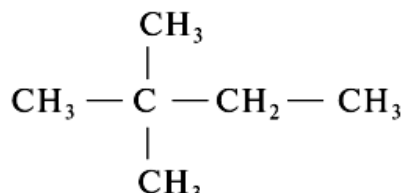


пропанол-2, изопропиловый спирт

в) заместителя:



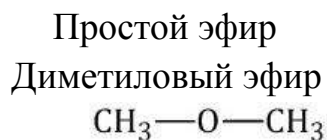
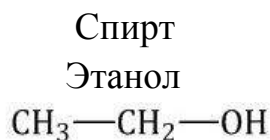
2,3-диметилбутан
(вицинальный)



2,2-диметилбутан
(геминальный)

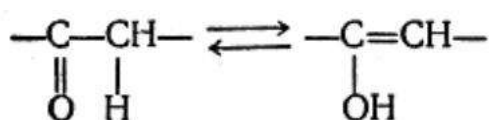
3. *Межклассовая изомерия* – вид структурной изомерии, при котором вещества из разных классов веществ имеют одинаковую общую формулу.

Например, формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ соответствуют: спирт (этанол) и простой эфир (диметиловый эфир):

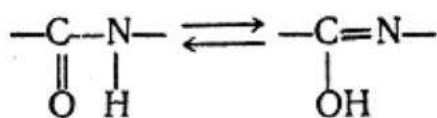


C_nH_{2n}	- алкены и циклоалканы
C_nH_{2n-2}	- алкины и алкадиены (а также циклоалкены)
$C_nH_{2n+2}O$	- спирты и простые эфиры.
$C_nH_{2n}O$	- альдегиды и кетоны, а также: циклические спирты, циклические эфиры, непредельные спирты и эфиры.
$C_nH_{2n}O_2$	- карбоновые кислоты и сложные эфиры.

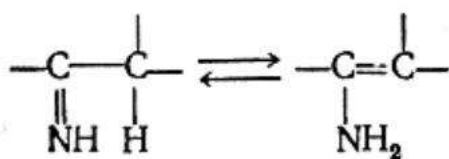
4. *Таутомерия* (от греч. «*tautos*» – тот же самый и «*meros*» – доля, часть) – быстрая обратимая структурная изомеризация. Способные к таутомерии вещества при установившемся равновесии представляют собой смеси двух (или нескольких) взаимопревращающихся изомеров – таутомеров. Наиболее распространена прототропная триадная таутомерия (миграция протона между крайними атомами триады – системы трёх атомов, два из которых связаны двойной связью; миграция сопровождается перемещением двойной связи). К этому виду таутомерии относятся кето-енольная (*a*), имино-енаминная (*b*), амидная (*в*), в том числе лактим-лактаминная (*г*), трёхуглеродная (*д*), кольчато-цепная (*e*) и др.:



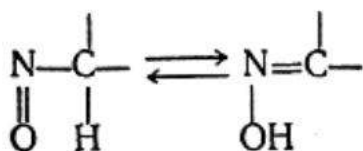
Кето-енольная таутомерия



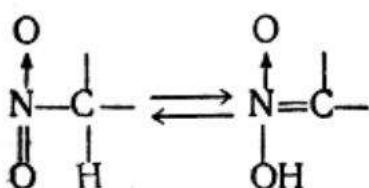
Лактам-лактимная таутомерия



Кетимин-енаминная таутомерия

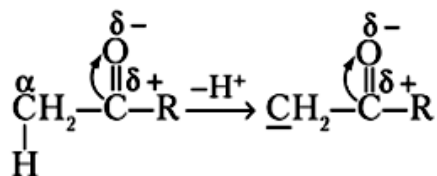


Нитрозо-изонитрозо-таутомерия

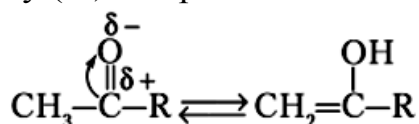


Нитро-изонитро-таутомерия

Атомы водорода, связанные с соседним с карбонильной группой атомом углерода (α -водородные атомы), обладают повышенной подвижностью вследствие значительной поляризации карбонильной группы и легко отщепляются в виде протона:



Подвижные атомы водорода приобретают способность перемещаться к карбонильному кислороду (δ^-) с образованием енольной формы:



Однако непредельные спирты (енолы), содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, являются неустойчивыми (правило Эльтекова). В обычном случае кетонная форма устойчивее енольной примерно на 15 ккал/моль, то есть кетонная форма энергетически более выгодна, поэтому монокарбонильные соединения, например, ацетон, существуют в основном в кетонной форме. В обычных условиях ацетон содержит всего $2,5 \cdot 10^{-4}$ % енола.

Содержание енольной формы в некоторых жидких карбонильных соединениях приведено в табл. 16.

Таблица 16

Содержание кетонной и енольной формы в соединениях

Название	Кетонная и енольная формы	% енола
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \\ \parallel \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	0,00025
Диацетил	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \qquad \qquad \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \qquad \qquad \parallel \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	0,0056
Ацетоуксусный эфир	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \\ \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \parallel \\ \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	7,5
Ацетилацетон	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \\ \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \parallel \\ \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	85

9.8. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Пространственная изомерия или **стереоизомерия** – это вид изомерии, при котором изомеры или стереоизомеры отличаются друг от друга пространственным расположением атомов или групп атомов в молекуле.

(от греч. «*στερεός*» – объемный, пространственный), также **пространственные изомеры** – химические соединения, имеющие одинаковое строение, но отличающиеся пространственным расположением атомов.

Стереоизомерия делится на следующие виды:

- 1) конформационная,
- 2) конфигурационная:

энантиомерия (оптическая изомерия);

диастереомерия. Она, в свою очередь, подразделяется на:

- а) σ (*сигма*)-диастереомерию;
- б) π (*пи*)-диастереомерию.

Для соединений, содержащих только sp^3 -гибридные атомы углерода характерны, прежде всего, конформационные явления. Если в молекуле присутствуют **асимметрические** sp^3 -гибридные атомы углерода, то имеет место энантиомерия и σ -диастереомерия. Указанные стереохимические явления присутствуют и в молекулах, содержащих атомы углерода с иным типом гибридизации.

sp^2 -Гибридизация создает возможность для появления геометрической изомерии, иначе называемой π -диастереомерией.

9.9. Конформации (поворотная изомерия)

Конформационные изомеры (от лат. «*conformatio*» – форма, расположение) – структуры молекулы, различающиеся степенью поворота её фрагментов относительно одной или нескольких простых связей. Конформационные изомеры неотделимы друг от друга и существуют в едином множестве геометрических форм, возникающих в результате перемещения ядер атомов в молекуле относительно друг друга.

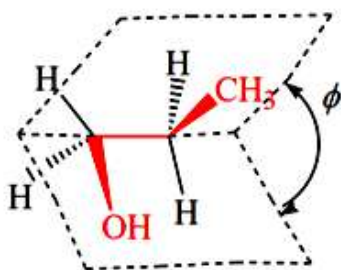


Рис. 44

Одной из причин возникновения конформаций является вращение вокруг одинарных σ -связей.


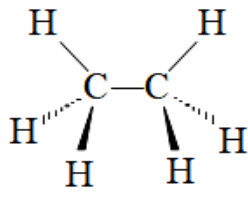
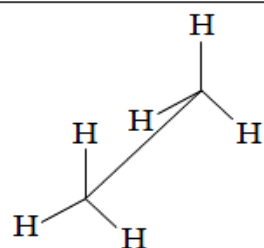
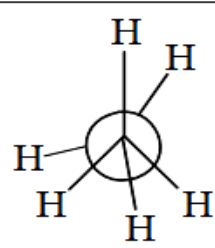
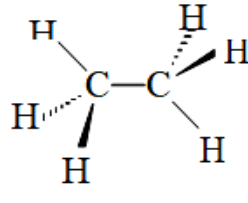
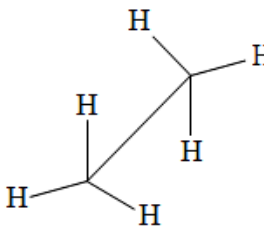
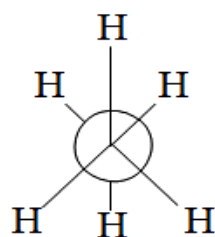
Важной характеристикой конформации является торсионный угол (ϕ) – двугранный угол, образованный плоскостями, в которых лежат связи соседних атомов четырехатомного фрагмента (рис. 44).

Одной из простейших молекул, для которой возможно существование конформаций, является этан. Вследствие полного оборота атомов водорода одной метильной группы относительно другой, возникает бесконечное множество конформаций.

Заслонённая конформация – это энергетически невыгодная пространственная форма молекулы, в которой атомы или группы у соседних атомов углерода располагаются одна за другой. Двугранный угол в заслоненной конформации равен 0° . Связи $C-H$ в приведенной конформации этана заслонены.

Заторможенная конформация – энергетически наиболее выгодная конформация (конформер), в которой атомы или группы у соседнего атома углерода смещены друг относительно друга на 60° .

Конформер – стабильная конформация, соответствующая энергетическому минимуму на энергетической кривой.

Структурная формула	Клиновидные формулы	Перспективные формулы	Проекция Ньюмена
<p>Этан</p>  <p>(не отражает пространственного строения молекулы)</p>		заслоненная конформация	
			
		заторможенная конформация (более устойчива)	
			

Вращательным барьером называют барьер потенциальной энергии между двумя смежными минимумами молекулярного состояния как функцию от угла вращения. То есть энергетический барьер вращения вокруг связи $C-C$ – это энергия, необходимая для перехода из одной устойчивой (например, заторможенной) конформации в другую (рис. 45).

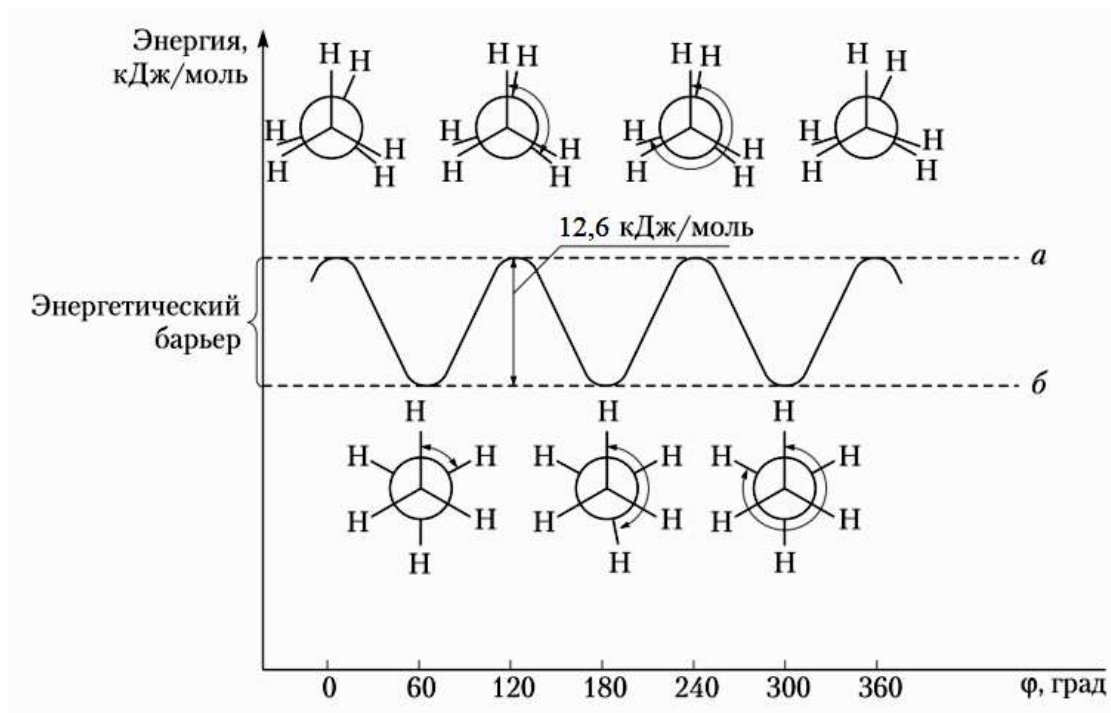


Рис. 45. Потенциальная энергия конформаций этана:
а – заслоненной; б – заторможенной

Максимумы на этой кривой соответствуют заслоненной конформации, а минимум – заторможенной, при этом барьер вращения при переходе из более стабильной заторможенной конформации в менее стабильную заслоненную составляет 12,6 кДж/моль (3 ккал/моль).

Конформации циклоалканов

Для молекулы циклогексана возможны две свободные от углового напряжения формы: «кресло» и «ванна». При этом конформация кресла по энергии существенно более выгодна. Конформация ванны сильно дестабилизирована внутримолекулярными невалентными взаимодействиями, прежде всего между так называемыми «флажштоковыми» атомами водорода.

Причина этого становится понятна из рассмотрения Ньюменовских проекций конформаций циклогенсана. Все C-C связи в «кресле» (A) имеют заторможенную конформацию, тогда как в «ванне» (B) – заслоненную (рис. 46).

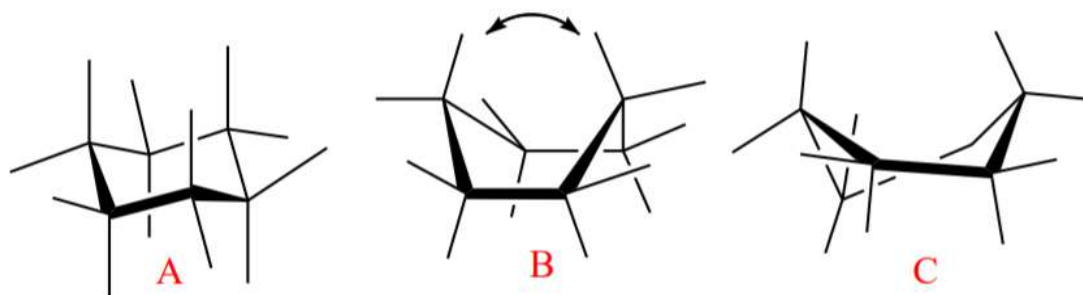


Рис. 46. Конформации циклоалканов

Несколько более стабильная конформация скрученной ванны («*твист*» (*C*)): на 23,4 кДж/моль выше по энергии, чем конформация кресла. Поэтому циклогексан при обычной температуре на 99,9 % существует в форме двух быстро интерконвертирующих кресловидных конформаций. При переходе между ними все аксиальные заместители *a* становятся экваториальными *e* и наоборот (рис. 47).

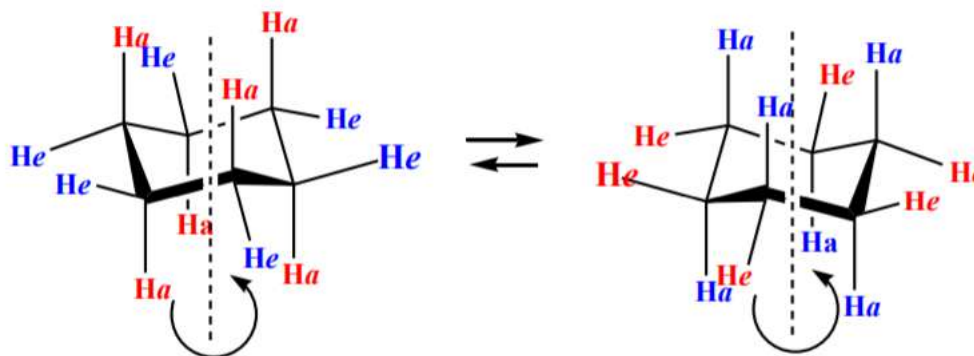


Рис. 47. Кресловидные конформации циклогексана

9.10. Конфигурации органических молекул

Конфигурация – это порядок расположения атомов в пространстве, который не может быть изменён вращением вокруг простых связей, а способен меняться только при разрыве соединения между атомами, то есть в результате химической реакции.

Конфигурация молекул в стереохимии характеризует пространственное расположение атомов или групп атомов у асимметрического атома, у несимметрично замещенной двойной связи, у малого (жёсткого) цикла, у центрального атома в комплексах.

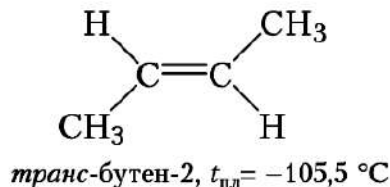
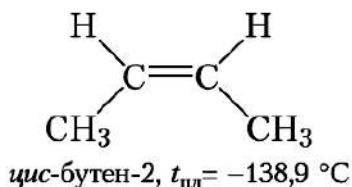
Различия между конфигурациями молекул обуславливают существование двух видов устойчивых стереоизомеров – *геометрических* и *оптических*.

Одна и та же стереохимическая конфигурация может включать в себя множество конформаций, различающихся друг от друга величинами соответствующих валентных или торсионных (двугранных) углов внутреннего вращения.

Таким образом, *конфигурационные изомеры* – это *разные вещества*, имеющие одинаковое строение, но отличающиеся друг от друга расположением атомов в пространстве, а также определённым набором физических и химических свойств. В отличие от конформационных изомеров, которые легко превращаются друг в друга, конфигурационные изомеры устойчивы.

9.11. Геометрическая изомерия

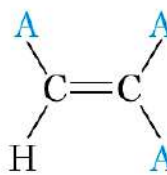
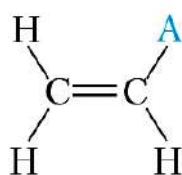
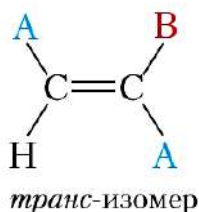
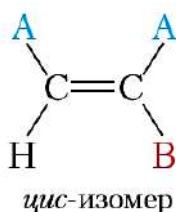
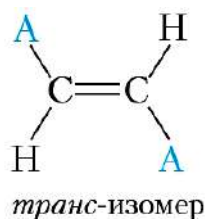
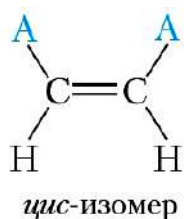
Важное следствие жесткости двойной связи (отсутствия вращения вокруг нее) – существование геометрических изомеров. Самые распространенные из них – это *цис-транс*-изомеры соединений этиленового ряда, содержащих у ненасыщенных атомов неодинаковые заместители. Простейшим примером могут служить изомеры бутена-2.



Поскольку *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2 являются разными веществами (изомерами), они имеют различные свойства. Температура плавления *цис*-бутена-2 составляет $-138,9^{\circ}\text{C}$, у *транс*-бутена-2 она более чем на 33°C выше ($-105,5^{\circ}\text{C}$).

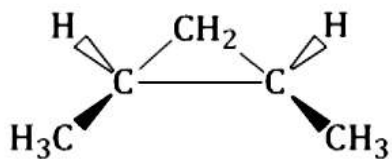
Геометрические изомеры имеют одинаковое химическое строение (одинаковый порядок химической связи), различаясь по пространственному расположению атомов, по конфигурации. Это различие и создает разницу в физических (а также химических свойствах).

Пространственная изомерия возможна только тогда, когда каждый из атомов углерода, соединённых двойной связью, имеет заместитель или два разных заместителя. Если хотя бы один атом углерода, соединённый двойной связью, не имеет заместителей или имеет одинаковые заместители, то пространственная изомерия невозможна:

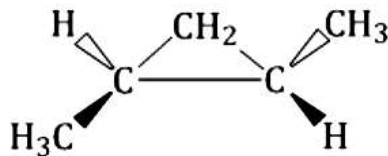


нет *цис-транс*-изомеров

У циклоалканов с двумя заместителями, расположенными у соседних атомов углерода в цикле *цис-транс*-изомерия обусловлена различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости цикла.



цис-1,2-диметилциклопропан



транс-1,2-диметилциклопропан

Геометрические изомеры, в отличие от конформеров, могут быть выделены в чистом виде и существуют как индивидуальные, устойчивые вещества. Для их взаимного превращения необходима обычно энергия порядка 125-170 кДж/моль (30-40 ккал/моль). Эту энергию можно сообщить нагреванием или облучением.

Все геометрические изомеры по отношению друг к другу *диастереомеры*, и *цис-транс*-изомерию алкенов часто называют *π-диастереомерией*.

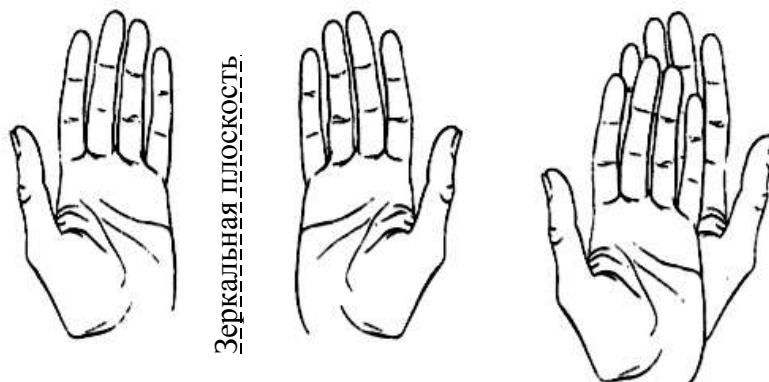
9.12. Оптическая изомерия (энантиомерия)

Конфигурационные различия приводят либо к энантиомерам, либо к диастереомерам.

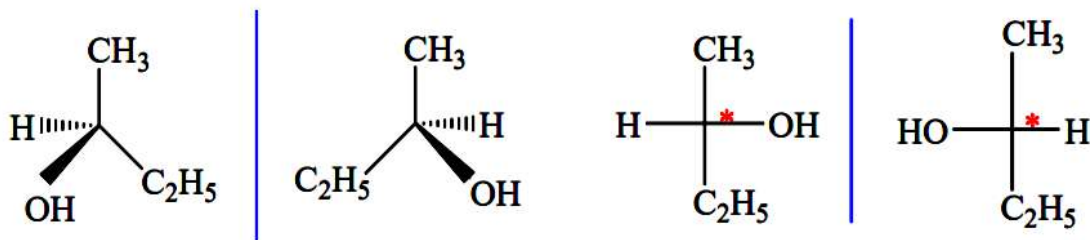
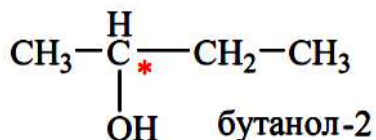
Энантиомерия – это вид изомерии, при котором стереоизомеры, называемые энантиомерами, относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Энантиомеры существуют не только для истинно асимметричных молекул (то есть молекул, лишенных любых элементов симметрии), но и в случае хиральных молекул.

Все предметы с точки зрения наличия у них элементов симметрии можно разделить на хиральные и ахиральные. Хиральностью (от греч. «*hiros*» – рука) называют свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением. Хиральные тела характеризуются отсутствием плоскости и центра симметрии.



Хиральная молекула – молекула, которая несовместима со своим зеркальным изображением. *Ахиральная молекула* – молекула, совместимая со своим зеркальным изображением. Причиной хиральности молекул является наличие хирального центра. Хиральный центр молекулы (часто хиральный атом) называют также *асимметрическим атомом*, или *стереоцентром*.



Эти изомеры относятся между собой как несовместимые зеркальные изображения и называются *энантиомерами*.

Энантиомеры имеют много одинаковых физических и химических свойств. Энантиомеры как правило оптически активны, то есть способны поворачивать плоскость поляризованного света на определенный угол.

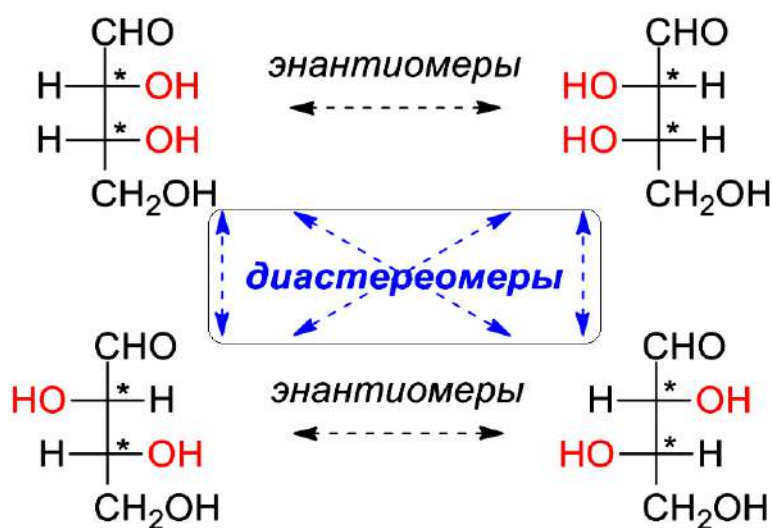
Энантиомеры имеют одинаковые абсолютные величины углов оптического вращения, но противоположные по знаку, поэтому они называются оптическими изомерами. Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света вправо по отношению к наблюдателю, называют правовращающим энантиомером, а вращение обозначают (+), влево – левовращающим, а вращение обозначают (-).

Смесь равных количеств двух энантиомеров называется *рацемической смесью* или *рацематом*. Рацематы не обладают оптической активностью и их обозначают знаком (\pm). Рацемическая смесь имеет физические свойства, отличные от свойств отдельных энантиомеров.

9.13. Диастереомерия

Если в соединении несколько хиральных атомов, то количество стереоизомеров определяется формулой $N = 2^n$, где N – число стереоизомеров, n – число асимметрических центров. Например, если в молекуле 2 асимметрических атома углерода, то число стереоизомеров равно 4, при этом

из них 2 пары являются энантиомерными друг другу (то есть относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение):

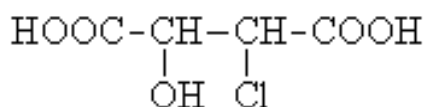


Диастереомерами называют стереоизомеры, которые не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.

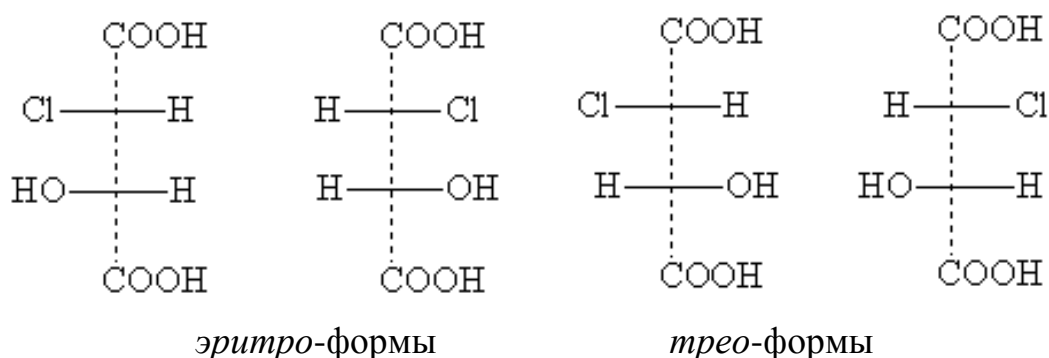
Различают ***σ-диастереомеры*** (те, что существуют в соединениях содержащих только σ-связи, то есть в соединениях, имеющих более 1 хирального центра) и ***π-диастереомеры*** (те, что существуют в соединениях содержащих π-связи или циклических соединениях).

Диастереомеры отличаются друг от друга не только оптическим вращением, но и всеми другими физическими константами: у них разные температуры плавления и кипения, разные растворимости и др. Различия в свойствах диастереомеров зачастую ничуть не меньше, чем различия в свойствах между структурными изомерами.

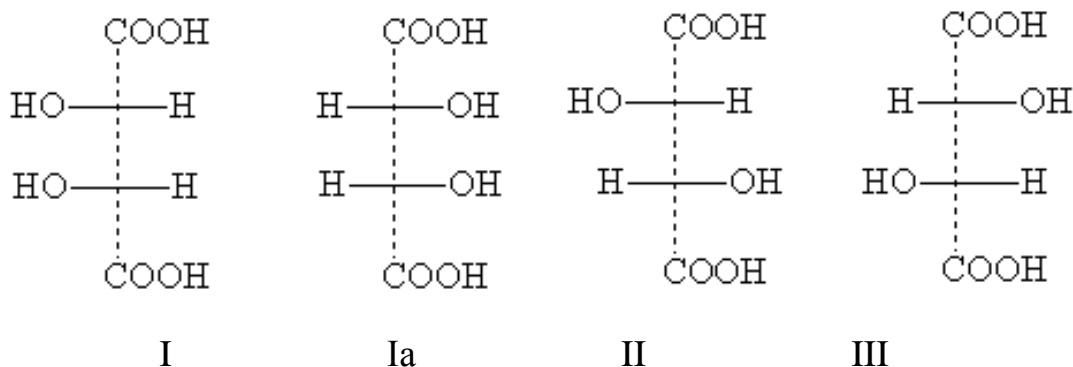
Примером соединения рассматриваемого типа может случить хлор-яблочная кислота:



Ее стереоизомерные формы имеют следующие проекционные формулы:

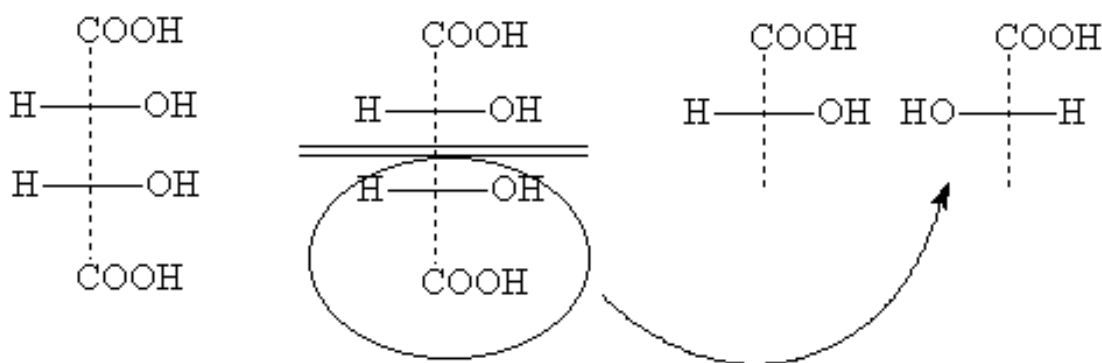


Число стереоизомеров может уменьшаться из-за частичной симметрии, появляющейся в некоторых структурах. Примером может служить *винная кислота*, у которой число индивидуальных стереоизомеров сокращается до трех. Их проекционные формулы:



Формула I идентична с формулой Ia: превращается в нее при повороте на 180° в плоскости чертежа и, следовательно, не изображает нового стереоизомера. Это оптически неактивная модификация – *мезо-форма*. В отличие от рацемата, который может быть расщеплен на оптические антиподы, *мезо-форма* принципиально нерасщепляема: каждая ее молекула имеет один асимметрический центр одной конфигурации, второй – противоположной.

Мезо-формы имеются у всех оптически активных веществ с несколькими одинаковыми (то есть связанными с одинаковыми заместителями) асимметрическими центрами. Проекционные формулы *мезо-форм* всегда можно узнать по тому, что их всегда можно разделить горизонтальной линией на две половины, которые по записи на бумаге формально идентичны, в действительности же зеркальны:



Формулы II и III изображают оптические антиподы винной кислоты; при их смешении образуется оптически неактивный *рацемат* – виноградная кислота.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает органическая химия?
2. Что относят к главным задачам органической химии; биоорганической химии?
3. Укажите основные области применения органических соединений.
4. Основные положения теории строения органических веществ А. М. Бутлерова.
5. Электронное строение атома углерода.
6. Что такое гибридизация орбиталей? Типы гибридизации углеродного атома в органических соединениях.
7. Классификация органических соединений с примерами.
8. Что такое функциональная группа? Приведите примеры для основных классов соединений.
9. Какие существуют основные формы записи формул органических соединений?
10. Приведите примеры способов изображения пространственного строения молекул.
11. Правила преобразования проекционных формул Фишера.
12. Понятие о гомологических рядах.
13. Что такое изомерия? Изомеры? Виды изомерии. Примеры.
14. Что такое стереоизомерия? Стереоизомеры? Виды стереоизомерии.
15. Какой атом углерода называют асимметрическим?
16. Конформации органических молекул и их энергетика.
17. Конфигурации органических молекул.
18. Что такое энантиомерия? Энантиомеры?
19. Объясните понятие «диастереомерия». Чем отличаются диастереомеры от энантиомеров?
20. Что такое σ -диастереомеры и π -диастереомеры?
21. В чем особенность стереоизомерии винной кислоты?

10. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее распространенными в органической химии признаны:

- а) систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC),
- б) рациональная номенклатура,
- в) тривиальная номенклатура.

Главное правило для всех номенклатур – каждому названию должно соответствовать только одно соединение.

10.1. Номенклатура ИЮПАК (IUPAC)

Название соединения представляет собой сложное слово, состоящее из корня (родоначального названия), префиксов и суффиксов, характеризующих число и характер заместителей, а также степень ненасыщенности соединения.

Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов и степень ненасыщенности:

Количество атомов углерода в цепи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Корень	Мет-	Эт-	Проп-	Бут-	Пент-	Гекс-	Гепт-	Окт-	Нон-	Дек-

Степень насыщенности	Одинарная связь (C-C)	Двойная связь (C=C)	Тройная связь (C≡C)
Суффикс	-ан	-ен	-ин

Для обозначения числа кратных связей и функциональных групп используются числительными:

Количество кратных связей или одинаковых заместителей	Два	Три	Четыре	Пять	Шесть	Семь	Восемь
Числительное	Ди	Три	Тетра	Пента	Гекса	Гепта	Окта

Далее приведены наименования радикалов:

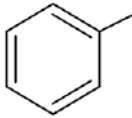
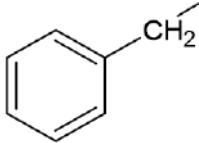
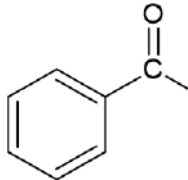
Предельные углеводородные радикалы:

№	Название	Углеводородный радикал
1	Метил	$-\text{CH}_3$
2	Этил	CH_3-CH_2-
3	<i>n</i> -Пропил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
4	Изопропил	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
5	<i>n</i> -Бутил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
6	Изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
7	<i>Втор</i> -бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \end{array}$
8	<i>Трет</i> -бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

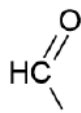
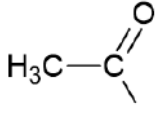
Непредельные углеводородные радикалы:

№	Название	Углеводородный радикал
1	Винил	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$
2	Этинил	$\text{HC}\equiv\text{C}-$
3	Аллил	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Ароматические углеводородные радикалы:

№	Название	Углеводородный радикал
1	Фенил	
2	Бензил	
3	Бензоил	

Кислородсодержащие радикалы:

№	Название	Углеводородный радикал
1	Формил	
2	Ацетил	

Суффикс – обозначение кратных связей и функциональных групп, старших в соединении.

Префикс (приставка) – обозначение углеводородных радикалов и функциональных групп, кроме старших.

Цифры (локанты), указывающие положение функциональных групп, радикалов и кратных связей в главной углеродной цепи.

Схему построения названия соединения по номенклатуре ИЮПАК можно представить схемой 7:



Схема 7. Построение названия соединения по номенклатуре ИЮПАК

Данная схема указывает на то, что функциональные группы характеризуются так называемым старшинством и подразделяются на два типа:

- одни из них указываются только в *префиксах*,
- другие могут входить в название как в роли префиксов, так и в роли *суффиксов* в зависимости от принятого старшинства (табл. 17).

Суффиксы и префиксы функциональных групп*

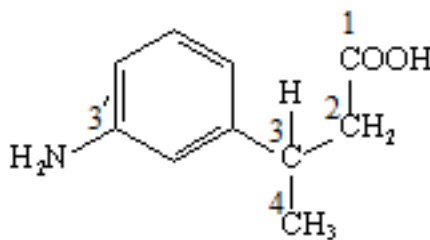
Название класса	Функциональная группа	Приставка (префикс)	Суффикс
Карбоновые кислоты	–COOH	карбокси-	-овая кислота
Сульфоновые кислоты	–SO ₃ H	сульфо-	-сульфоновая кислота
Сложные эфиры	–COOR	алкил(арил)оксикарбонил-	-оат, карбоксилат
Амиды	–C(O)–NH ₂	карбамоил-	-амид
Нитрилы, или цианиды	–C≡N	циано-	-нитрил, -цианид
Альдегиды	–C(O)H	формил-	-аль
Кетоны	–C(O)–	оксо-	-он
Спирты	–OH	гидрокси-, окси-	-ол, -овый спирт
Тиолы, меркаптаны	–SH	сульфанил-, меркапто-	-тиол, -меркаптан
Гидропероксиды	–OOH	гидроперокси-	-гидропероксид
Амины	–NH ₂	амино-	-амин
Нитросоединения	–NO ₂	нитро-	—
Простые эфиры	–OR	алкил(арил)окси-	—
Галогены (F, Cl, Br, I)	–Hal (-F, -Cl, -Br, -I)	галогено- (фторо-, хлоро-, бромो-, йодо-)	—

*Старшинство групп убывает сверху вниз.

Построение названий органических соединений

1. Выбрать старшую функциональную группу, ее название (суффикс) (см. табл. 15).
2. По старшей функциональной группе определить родоначальную структуру, которая будет служить основой названия. Ее надо выбирать из той части скелета (ациклического, циклического, гетероциклического),

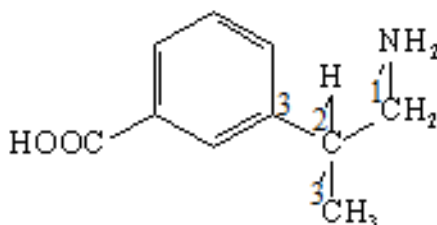
к которой непосредственно примыкает старшая функциональная группа. Например:



Название: 3-(3'-аминофенил)бутановая кислота.

Здесь родоначальная структура – алифатическая цепь, поскольку с ней связана старшая функциональная группа (карбоксил старше аминогруппы).

Пример:

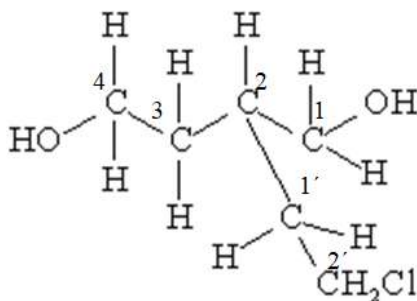


Название: 3-(1'-аминопропан-2'-ил)бензойная кислота.

Здесь родоначальная структура – бензольное ядро, поскольку с ней связана старшая функциональная группа – карбоксил.

При выборе родоначальной структуры, решая вопрос об относительном старшинстве, надо учитывать дополнительные факторы. Так, для ациклических структур руководствуются следующими критериями (каждый из последующих вступает в силу лишь в тех случаях, когда предыдущий не приводит к однозначному выбору).

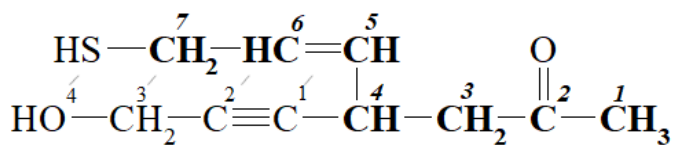
- Максимальное число старших функциональных групп, например:



2-(2'-хлорэтил)-1,4-бутандиол

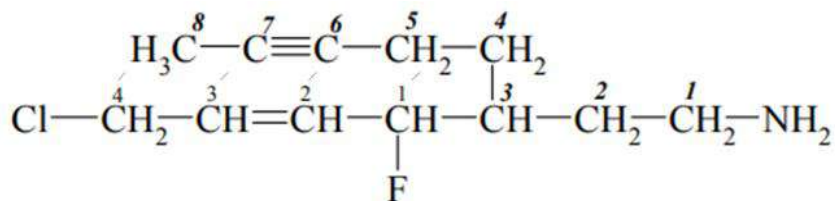
Главная цепь – из четырех C-атомов (более длинная цепь C₅ не включала бы обеих старших функциональных групп, которыми здесь являются гидроксилы).

- Максимальная ненасыщенность по совокупности двойных и тройных связей:



4-(3'-гидроксипропин-1'-ил)-7-меркаптогептен-5-он-2

- Максимальная длина цепи.



3-(1'-фтор-4'-хлорбутен-2'-ил)октин-6-амин-1

При решении вопроса о старшинстве циклов последовательно применяются следующие критерии:

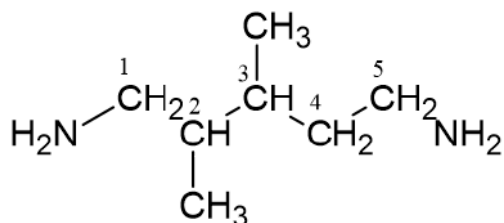
- все гетероциклы старше карбоциклов;
- старшинство гетероциклов определяется природой гетероатома: N>O>S>Se>Te;
- максимальное число циклов;
- наличие в системе большего цикла;
- максимальное число узловых атомов.

Кроме указанных критериев в ряде случаев приходится принимать во внимание и целый ряд других: принцип наименьших локантов (см. ниже), стереохимические характеристики и др.

3. Обозначить степень ненасыщенности, выделить заместители, обозначаемые только префиксами, умножающие приставки и названия радикалов. Составными частями заместительных названий являются умножающие приставки (**ди-**, **три-**, **тетра-** и т. д. – для простых фрагментов; **бис-**, **трис-**, **тетракис-** – для сложных), суффиксы **-ан**, **-ен**, **-ин** – для обозначения степени ненасыщенности, названия радикалов (боковых цепей). Для простейших из них сохранены привычные тривиальные названия (метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, *втор*-бутил, *трет*-бутил, изопентил, неопентил, трет-пентил, изогексил). Названия остальных сложных (разветвленных) радикалов строятся так же, как названия разветвленных углеводородов, причем по Правилам IUPAC нумерацию следует начинать с C-атома, связанного с родоначальной структурой.

4. Определить порядок нумерации и пронумеровать основу названия.

Главное правило: родоначальную структуру нумеруют так, чтобы старшая функциональная группа получила наименьший из возможных номеров. Однако иногда это простое правило не дает возможности выбрать однозначную нумерацию. Тогда используют правило наименьших локантов, например:

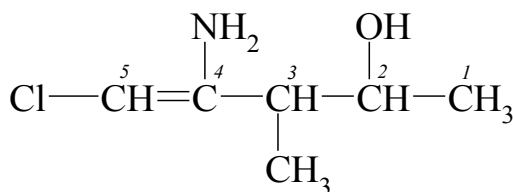


2,3-диметилпентандиамин-1,5

Здесь функциональные группы позволяют начать нумерацию как слева, так и справа, но в последнем случае метильные группы имели бы локанты 3,4 – большие, чем при нумерации слева, которая и отвечает правилу наименьших локантов.

5. Перечислить все фрагменты названия в указанном порядке.

Пример:

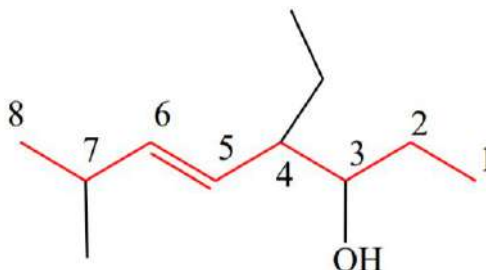


РС – родоначальная структура, ФГ – функциональная группа,
НФХГ – нефункциональная характеристическая группа.

Изображение структурной формулы по систематическому названию, то есть решение обратной задачи, обычно начинают с изображения родоначальной структуры. После этого нумеруют атомы углерода и расставляют заместители. В завершение дописывают атомы водорода с условием, чтобы каждый атом углерода оставался четырёхвалентным.

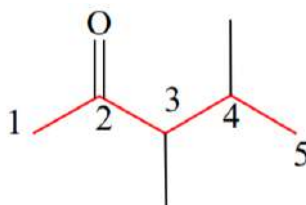
Важные особенности!

- При записи названия вещества цифры от букв отделяют дефисами (-), а цифры от цифр – запятыми (за исключением полициклов).
- Префиксы перечисляют в алфавитном порядке языка, на котором строят название, независимо от их старшинства.



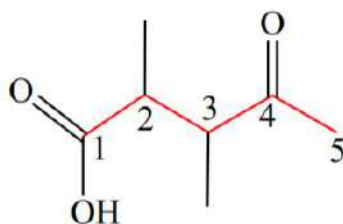
7-метил-4-этил**октен**-5-ол-3

- При наличии функциональной группы она обязательно должна быть связана с углеродом, входящим в состав главной цепи, при этом этот углерод должен быть расположен по возможности *ближе к началу цепи*.



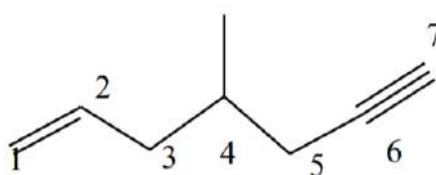
3,4-диметилпентанон-2

- Следует подчеркнуть, что ненасыщенность (присутствие двойной или тройной углерод-углеродных связей) указывается заменой суффикса (-ан на -ен или -ин), а старшая функциональная группа – прибавлением соответствующего суффикса, обозначающего старшую группу:



2,3-диметил-4-оксопентановая кислота

- Если в цепи имеются двойная и тройная связи, то при их одинаковой удаленности от начала цепи предпочтение при нумерации отдается двойной связи:



4-метилгептен-1-ин-6

10.2. Рациональная номенклатура

Рациональная номенклатура базируется на классификации органических веществ и за основу названия любых веществ данного класса соединений в данной номенклатуре положены названия наиболее простых (чаще первых) членов гомологического данного ряда. Все другие соединения этого же класса рассматриваются как производные основного соединения, у которого атомы водорода замещены на углеводородные (алкильные) заместители или какие-либо функциональные группы.

Для названия соединения по рациональной номенклатуре, необходимо:

- 1) определить *класс* называемого соединения;
- 2) выбрать в соединении *основу названия* (табл. 18);
- 3) назвать связанные с атомами основы углеводородные заместители.

Одинаковые заместители обозначить приставками ди-, три-, тетра- и т.д.

Если в молекуле несколько одинаковых радикалов, то каждый из них называют один раз, но перед названием ставят приставку.

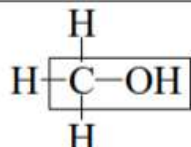
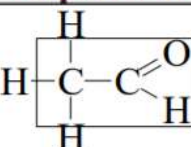
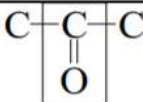
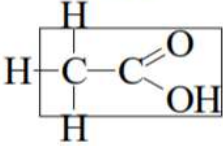
4) составить название, начиная с названия заместителей от более простых к более сложным и заканчивая названием основы.

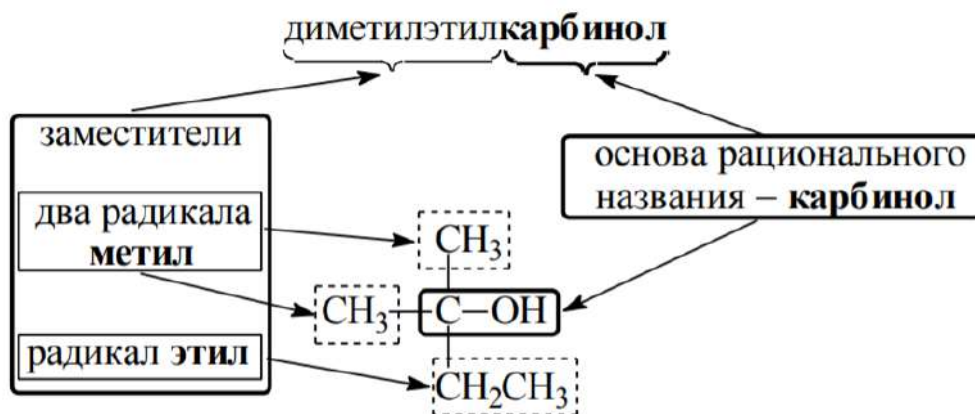
При наличии двух заместителей при двойной связи *алкенов* их положение у основного фрагмента указывают словами «*симм-*» (симметричный) или «*несимм-*» (несимметричный).

Таблица 18

Основы рациональных названий некоторых классов ациклических соединений

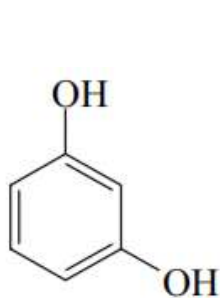
Класс соединений	Общая формула гомологического ряда	Основа рационального названия
Предельные углеводороды	C_nH_{2n+2}	 метан
Непредельные углеводороды этиленового ряда	C_nH_{2n}	 этилен
Непредельные углеводороды ацетиленового ряда	C_nH_{2n-2}	 ацетилен

Класс соединений	Общая формула гомологического ряда	Основа рационального названия
Спирты	$C_nH_{2n+2}O$	 карбинол
Альдегиды	$C_nH_{2n}O$	 уксусный альдегид
Кетоны	$C_nH_{2n}O$	 кетон
Карбоновые кислоты	$C_nH_{2n}O_2$	 уксусная кислота

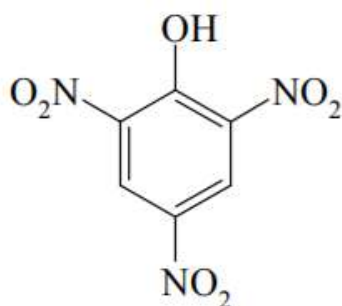


10.3. Тривиальная номенклатура

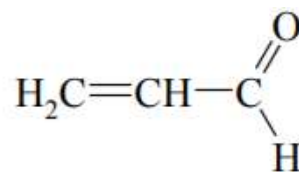
Тривиальная номенклатура – перечень случайных названий органических соединений, которые возникли исторически и своим происхождением обязаны либо источникам нахождения веществ в природе, либо особым свойствам, обнаруженным для данного вещества на первых этапах его получения или обнаружения (муравьиная кислота, яблочная кислота, ацетон, фенолфталеин, малахитовый зеленый). Она не отражает структурных особенностей строения того или иного соединения.



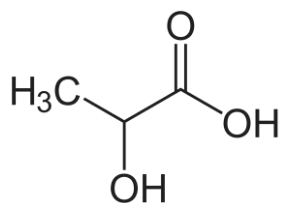
резорцин



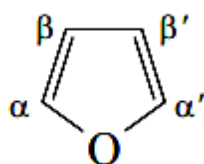
пикриновая кислота



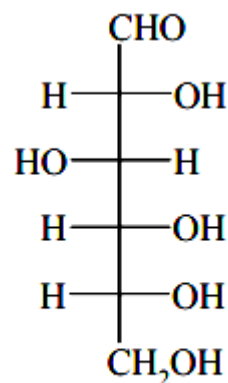
акриловый альдегид



молочная кислота



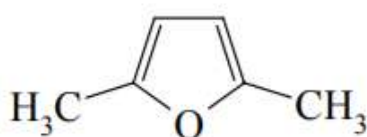
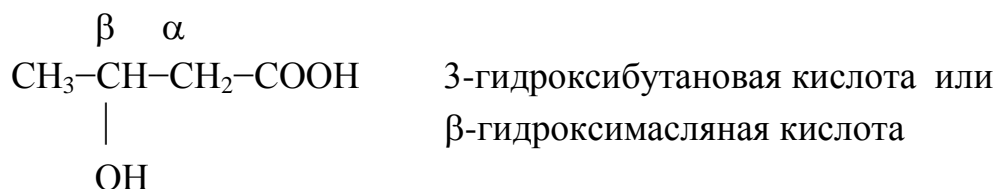
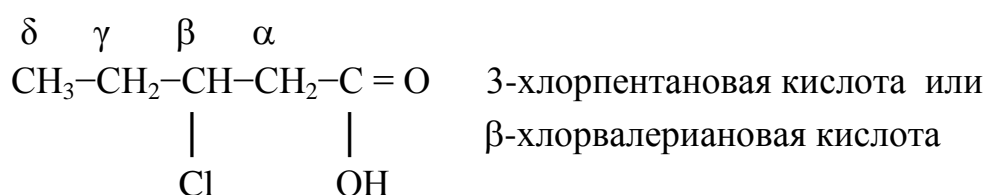
фуран



D-(+)-глюкоза

При использовании систематической номенклатуры в качестве локантов используются цифры, а при использовании тривиальных названий – греческие буквы: α (альфа), β (бета), γ (гамма), δ (дельта).

Например:



α, α' -диметилфуран

10.4. *D,L*-номенклатура

Самая простая употребляемая система номенклатуры оптических антиподов D,L -номенклатура. Она основана на сравнении проекционной формулы называемого антипода с проекционной формулой некоего стандартного вещества, выбранного в качестве «ключа». Так, для α -оксикислот и α -аминокислот ключом является верхняя часть их проекционной формулы (в стандартной записи):

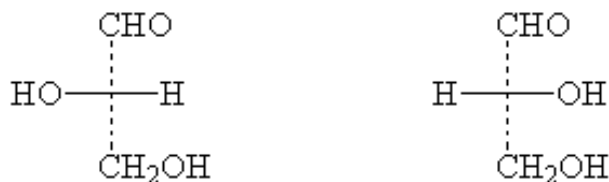


L-оксикислоты (X = OH) *D*-оксикислоты (X = OH)

L-аминокислоты (X = NH₂) *D*-аминокислоты (X = NH₂)

Конфигурацию всех α -оксикислот, имеющих в стандартно написанной проекционной формуле Фишера гидроксильную группу слева, обозначают знаком *L* (от лат. «*laevus*» – левый); если же гидроксил расположен в проекционной формуле справа – знаком *D* (от лат. «*dexter*» – правый).

Ключом для обозначения конфигурации сахаров служит глицериновый альдегид:



L-(-)-глицериновый альдегид *D*-(+)-глицериновый альдегид

Отнесение к *D*- или *L*-ряду других родственных по структуре оптически активных соединений производится путем сравнения конфигурации их асимметрического атома с конфигурацией *D*- или *L*-глицеринового альдегида.

Например, у одного из энантиомеров молочной кислоты в проекционной формуле группа ОН находится слева, как у *L*-глицеринового альдегида, поэтому энантиомер относят к *L*-ряду. Из тех же соображений энантиомер относят к *D*-ряду. Так из сравнения проекций Фишера определяют *относительную* конфигурацию.



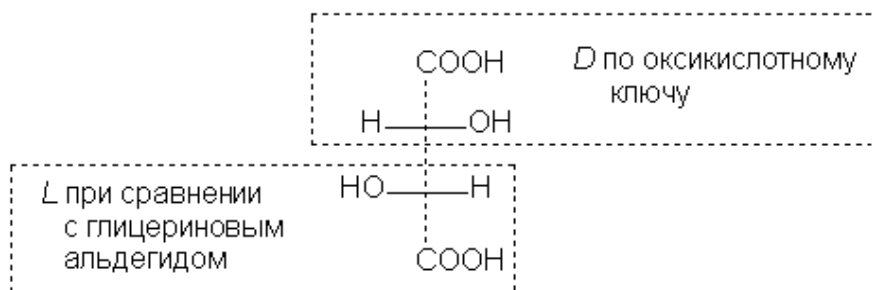
L-(+)-молочная кислота

D-(-)-молочная кислота

Следует отметить, что *L*-глицериновый альдегид имеет левое вращение, а *L*-молочная кислота – правое (и это не единичный случай). Более того, одно и то же вещество может быть как лево-, так и правовращающим в зависимости от условий определения (разные растворители, температура). Знак вращения плоскости поляризованного света не связан с принадлежностью к *D*- или *L*-стереохимическому ряду.

D,L-система в настоящее время применяется для α -аминокислот, гидроксикислот и (с некоторыми дополнениями) для углеводов. В молекулах сахаров обозначение *D*- или *L*- относится к конфигурации *нижнего* асимметрического центра.

Система *D*-, *L*-обозначений имеет существенные недостатки: во-первых, обозначение *D*- или *L*- указывает конфигурацию только одного асимметрического атома, во-вторых, для некоторых соединений получаются разные обозначения, в зависимости от того, взят ли в качестве ключа глицериновый альдегид или оксикислотный ключ, например:

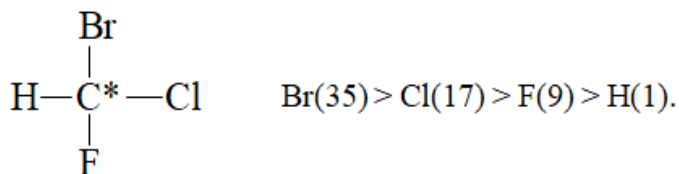


Эти недостатки системы ключей ограничивают ее применение в настоящее время тремя классами оптически активных веществ: сахарами, аминокислотами и оксикислотами. На общее же применение рассчитана ***R,S*-система** Р. Кана, К. Ингольда и В. Прелога (1951).

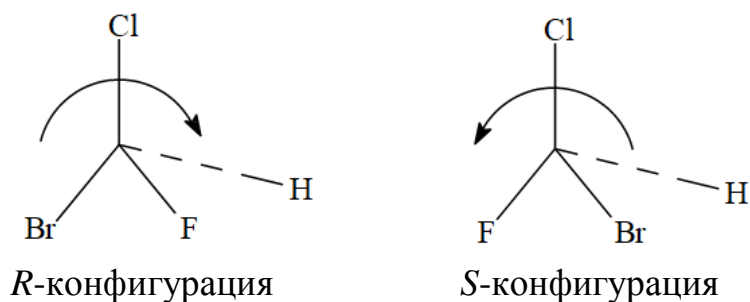
10.5. *R,S*-номенклатура

Для точного обозначения расположения заместителей у асимметрического атома углерода (то есть для установления абсолютной конфигурации) используют *R,S*-систему обозначений, которая включена в номенклатуру ИЮПАК. Один из изомеров обозначают буквой *R* (от лат. «*rectus*» – правый), а другой – буквой *S* (от лат. «*sinister*» – левый).

Напомним, в основу *R,S*-номенклатуры положен *принцип старшинства заместителей, непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше атомный номер элемента, связанного с хиральным центром, тем старше заместитель.* Так, в хиральной молекуле бромфторхлорметана старшинство заместителей изменяется в следующем порядке:



Для того чтобы определить абсолютную конфигурацию стереоизомера, располагают его молекулярную модель таким образом, чтобы самый младший заместитель (чаще всего – атом водорода) был наиболее удален от глаза наблюдателя. Тогда остальные заместители располагаются в виде треугольника. Если старшинство этих трех заместителей убывает по часовой стрелке, то хиральный центр имеет *R*-конфигурацию. Если старшинство этих трех заместителей убывает против часовой стрелки, то стереоизомер имеет *S*-конфигурацию.



Полное название энантиомера по номенклатуре ИЮПАК включает приставки *R* и *S* и знаки (+) или (-), например *R*(+) или *R*(-), *S*(+) или *S*(-). К названию рацемической смеси прибавляют приставку *R,S*.

10.6. Номенклатура π -диастереомеров

Алкены и их производные могут существовать в виде π -диастереомеров. π -Диастереомеры отличаются друг от друга различным расположением лигандов относительно плоскости симметрии π -связи.

Самые распространенные из них – это **цис-транс-изомеры** соединений этиленового ряда, содержащих у ненасыщенных атомов неодинаковые заместители. У *цис*-изомеров одинаковые лиганды расположены по одну сторону плоскости симметрии, у *транс*-изомеров – по разные стороны.

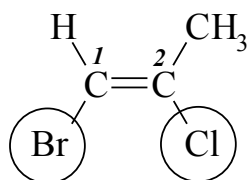


10.6.1. *E,Z*-номенклатура

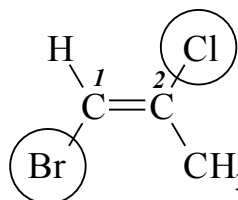
В более сложных случаях применяется *E,Z*-номенклатура. Ее главный принцип основан на *старшинстве заместителей*. Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z*- (от нем. «*zusammen*» – вместе), если старшие

лиганды находятся по разные стороны плоскости симметрии двойной связи, применяют префикс *E*- (от нем. «*entgegen*» – напротив).

В *E,Z*-системе старшими считаются заместители с **б**ольшим атомным номером. Если атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными углеродами, одинаковы, то переходят ко «второму слою», в случае необходимости – к «третьему слою» и т. д. Рассмотрим применение правил *E,Z*-номенклатуры на двух примерах. Здесь все решается атомами «первого слоя»:



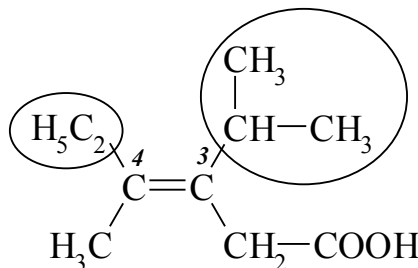
(*Z*)-1-бром-2-хлорпропен



(*E*)-1-бром-2-хлорпропен

В этом примере у *C-1* старший заместитель – атом брома ($A_r = 80$), у *C-2* – атом хлора ($A_r = 35,5$). Атомы углерода ($A_r = 12$) и водорода ($A_r = 1$) – младшие заместители.

Старшим считается тот заместитель, у которого на каком-либо «уровне» при сравнении «самых тяжёлых» атомов больше. Если таких атомов одинаковое количество, подсчитывают атомы с меньшей массой.

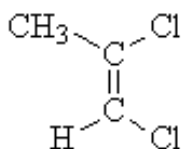


(*Z*)-4-метил-3-изопропилгексен-3-овая кислота

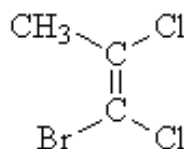
Изопропил старше, чем карбоксиметильная группа, поскольку в нём первый от π -связи атом соединён с двумя другими атомами углерода, а в карбоксиметиле – только с одним.

В тех случаях, когда атом углерода имеет кратные связи с атомами последующего слоя, формально полагают, что он связан с двумя или соответственно тремя атомами этого вида. Группы с реально существующими атомами старше тех группировок, где такие же атомы появляются за счет двойных или тройных связей.

Отметим, что обозначения *Z* не является синонимами *цис*-обозначений, как и обозначения *E* не всегда соответствуют расположению *транс*-, например:



цис-1,2-дихлорпропен
Z-1,2-дихлорпропен



цис-1-бром-1,2-дихлорпропен
Е-1-бром-1,2-дихлорпропен

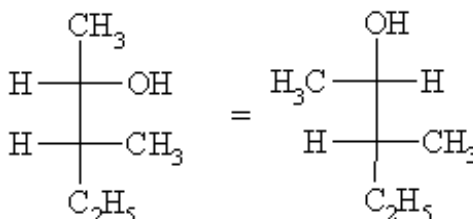
10.7. Номенклатура σ -диастереомеров

Систематическая номенклатура σ -диастереомеров не отличается от номенклатуры энантиомеров, за тем исключением, что обозначения *R* или *S* присваивают каждому хиральному центру вместе с позиционным номером (локантом). Поскольку соединения с 2 хиральными центрами широко распространены, существуют термины для обозначения относительной хиральности центров без указания конфигурации каждого из них. Это система обозначений *эритро-трео*.

Система обозначений *эритро-трео* основана на 4-х атомных сахарах – эритрозе и треозе. *Эритро* – «как в эритрозе», *трео* – «как в треозе».

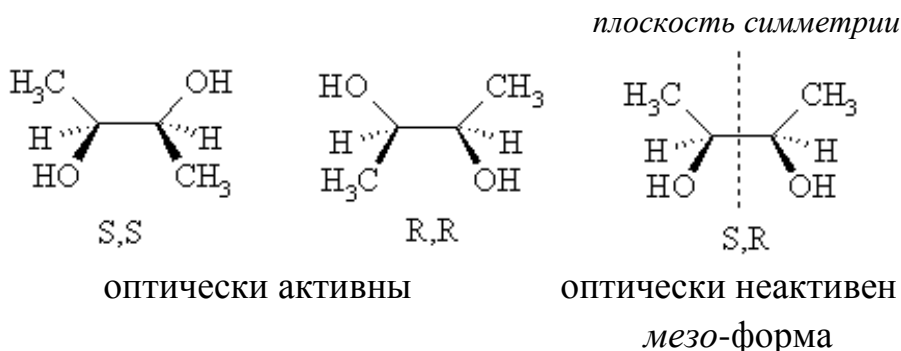
Если в проекционной формуле Фишера два идентичных заместителя расположены по одну сторону – это *эритро*-форма, если по разные – *трео*. Система *эритро-трео* становится неоднозначной в более сложных случаях, поскольку в ней отсутствует четкое определение старшинства заместителей.

Например:



Эритро- или трео-?

В том случае, если два стереогенных центра имеют одинаковые заместители, происходит «вырождение» и количество стереоизомеров уменьшается. Например, бутандиол-2,3:



Вопросы для самоконтроля

1. Номенклатура органических соединений и её виды.
2. Основные правила номенклатуры ИЮПАК и её использование.
3. Названия основных радикалов органических соединений.
4. Дайте определение суффикса, префикса, локантов в органической химии. Приведите примеры.
5. Схема построения названия соединения по номенклатуре ИЮПАК.
6. Построение названий органических соединений по систематической номенклатуре.
7. Принципы составления названий по рациональной номенклатуре.
8. Особенности тривиальной номенклатуры органических соединений.
9. Основные принципы *D,L*-номенклатуры. Рассмотреть на примере молочной кислоты.
10. Основные принципы *R,S*-номенклатуры. В каком случае она является предпочтительной?
11. Номенклатура σ - и π -диастереомеров.
12. В чем отличие *цис*-, *транс*-обозначений от *E,Z*-номенклатуры?

11. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как полярность и прочность (энергия образования). В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность – это способность атома притягивать валентные электроны, осуществляющие химическую связь. Чем больше величина электроотрицательности данного атома, тем сильнее он притягивает электроны связи.

Например, в молекулах галогеноводородов общая электронная пара, образованная за счет перекрывания электронных орбиталей водорода и галогена, стянута к атому галогена как более электроотрицательному элементу, а в молекуле аммиака – к атому азота.

Электроотрицательность некоторых атомов по Л. Полингу, выглядит следующим образом:

Li	Mg	Al	H	C	N	Cl	O	F
1	1,2	1,5	2,1	2,5	3	3	3,5	4

Функциональные группы также отличаются друг от друга по электроотрицательности:

$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{CH}$	COOH	$\text{CH}=\text{O}$	CF_3	CCl_3	CBr_3	CH_3
3,4	3,2	2,9	2,8	3	2,9	2,7	2,5

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей s -орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние.

Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью, так называемых, электронных эффектов.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой δ (дельта). Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют *электроакцептором*. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, то есть частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться *электронодонором*.

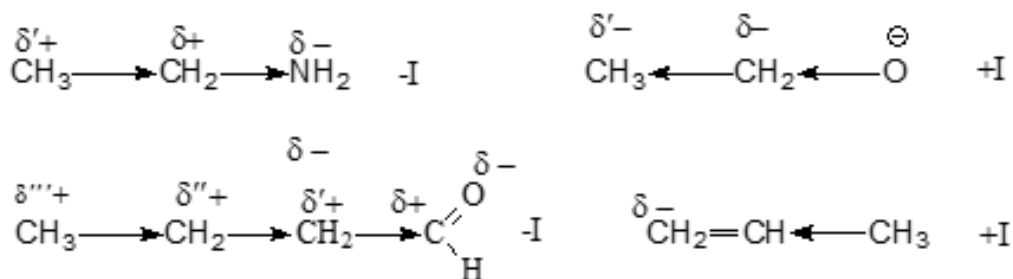
11.1. Индуктивный эффект

Индуктивный эффект (I) – это передача электронного влияния заместителя по системе σ -связей. Он возникает, если связь образована атомами, разными по электроотрицательности, и наблюдается во всех типах молекул.

Индуктивный эффект передается на небольшие расстояния (3–4 σ -связи) и затухает. Графически обозначается стрелкой вдоль σ -связи и показывает смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Отрицательный индуктивный эффект (-I) – смещение электронной плотности по системе σ -связей к заместителю. Его проявляют более электроотрицательные, чем углерод, атомы и группы атомов.

Положительный индуктивный эффект (+I) – смещение электронной плотности по системе σ -связей от заместителя. Его проявляют углеводородные радикалы и анионы, связанные с атомом углерода. Принято считать, что индуктивный эффект атома водорода равен нулю, то есть связь $C-H$ является неполярной ковалентной связью.

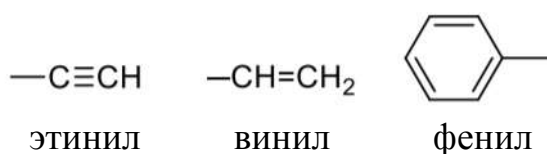


Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные (-I-группы) и электронодонорные (+I-группы) по отношению к водороду.

+I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, то есть алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют –I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Условно, атомом, не имеющим ни +I, ни –I, принято считать атом водорода $I(H) = 0$. Графически индуктивный эффект изображают стрелками, направленными по σ -связям от донорной части молекулы к акцепторной $| \rightarrow \leftarrow |$. Стрелки, показывающие направление индуктивных эффектов ($\pm I$) отличаются от стрелок обозначающих направление химических процессов ($\rightarrow \leftarrow$).

Из-за разницы в электроотрицательности атомов углерода в sp^3 , sp^2 и sp -гибридизованном состоянии, ацетиленовая группа обладает большим –I-эффектом, чем винильная, фенильная и алкильная.



11.2. Мезомерный эффект

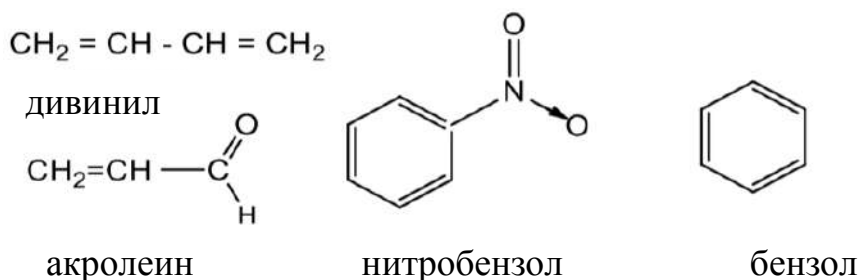
Мезомерным эффектом (эффектом *сопряжения*) называется смещение, распределение или перераспределение электронной плотности в соединениях ненасыщенного характера.

Мезомерный эффект наблюдается в тех молекулах, в которых имеется цепочка сопряженных кратных связей или заместитель с неподеленной электронной парой при кратной связи или ароматическом ядре. Перераспределение электронной плотности в подобных молекулах происходит значительно сильнее, чем в соединениях, содержащих σ -связи.

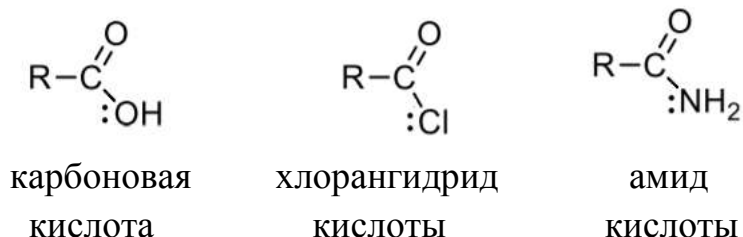
Типы сопряженных систем

Органические соединения находятся в состоянии сопряжения (мезомерии), если во всей молекуле или ее части имеется один из двух перечисленных ниже типов сопряженных систем.

π – π Сопряженные системы (= – =). Характеризуются чередованием двойных (тройных) и простых связей, например:



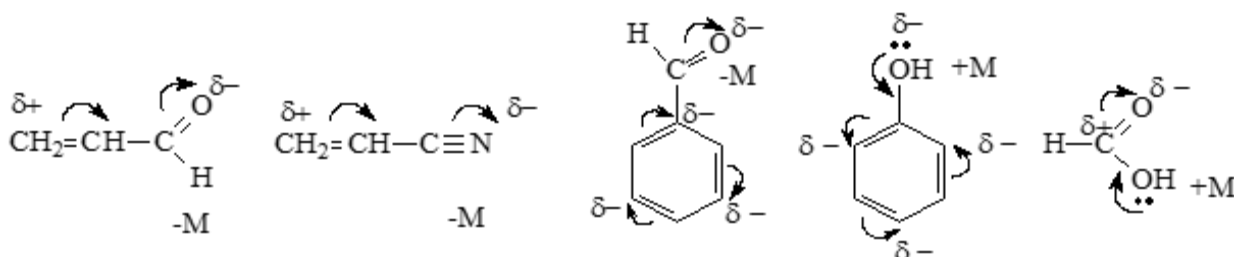
р-π Сопряженные системы ($\ddot{A} - =$). Данный вид сопряжения имеет место в молекулах, где гетероатом с неподеленной электронной парой отделен простой связью от кратной (двойной, тройной) связи, например:



Электроноакцепторный и электронодонорный мезомерный эффект

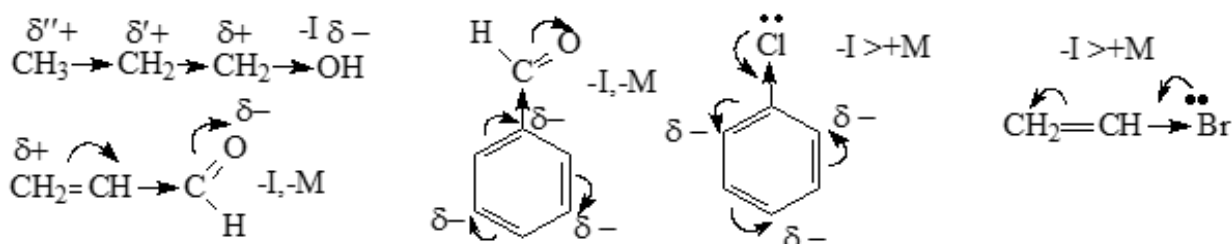
Таким образом, *положительный мезомерный эффект (+M)* имеет место в случае смещения электронной плотности по системе сопряжения от заместителя, *отрицательный (-M)* – к заместителю. Графически мезомерный эффект обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие π- или р-электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которому они смещаются. На концах сопряженной системы указывают частичные заряды.

Примеры графического изображения мезомерного эффекта

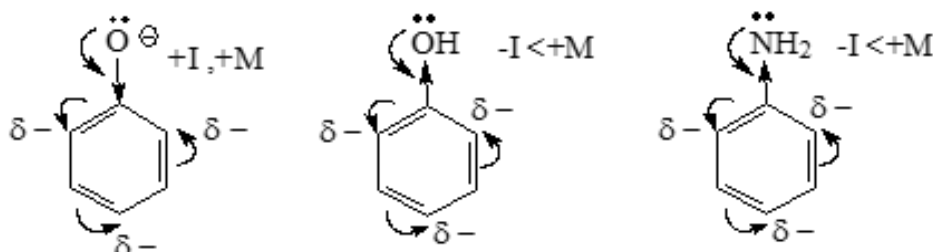


Электронные эффекты, проявляемые заместителем, могут быть как одного знака, так и различными. Различают электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Электроноакцепторные заместители – заместители, уменьшающие электронную плотность в молекуле. Это достигается в результате проявления ими отрицательных индуктивного и мезомерного эффектов, либо преобладания отрицательного индуктивного эффекта над положительным мезомерным.



Электронодонорные заместители – заместители, увеличивающие электронную плотность в молекуле. Это достигается в результате проявления заместителем положительных индуктивного и мезомерного эффектов, либо только положительного индуктивного эффекта, либо за счет проявления более сильного положительного мезомерного эффекта по сравнению с отрицательным индуктивным.



Передача мезомерного эффекта

Важным отличием мезомерных эффектов от индуктивных является то, что мезомерные эффекты не затухают с расстоянием, а передаются в неизменном виде по системе сопряженных связей. Характерной особенностью передачи мезомерных эффектов является то, что изменение электронной плотности происходит неравномерно.

Наибольшее увеличение электронной плотности при $+M$ происходит в так называемых альтернантных четных положениях системы сопряжения.

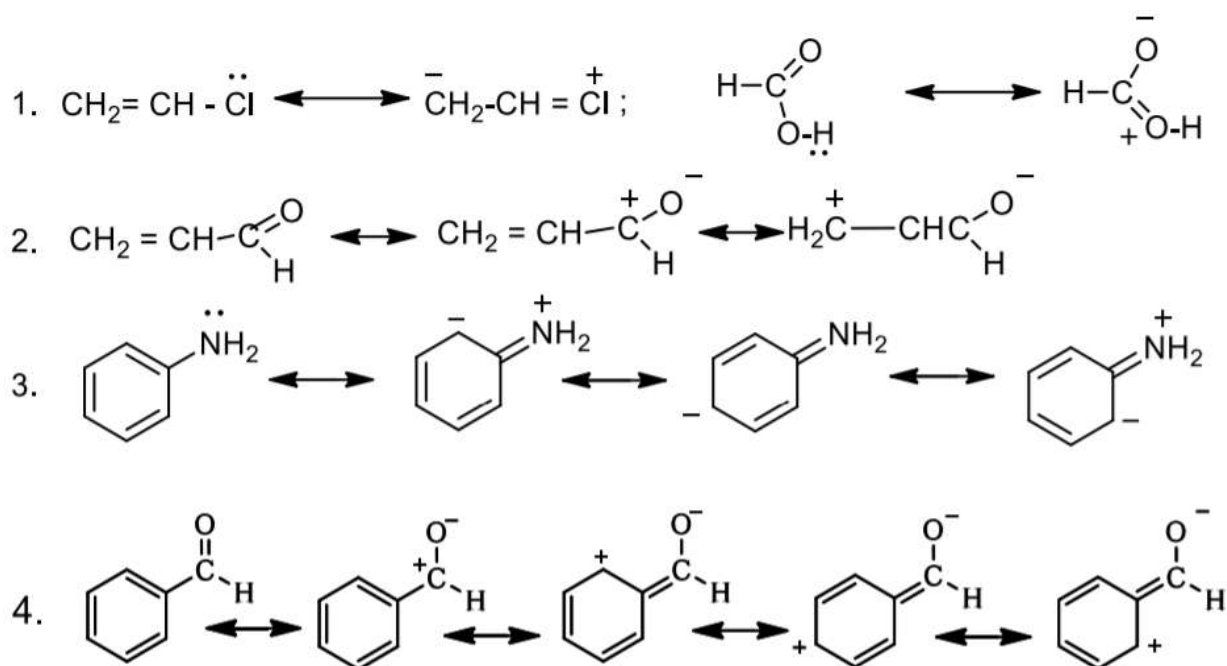
Также и наибольшее обеднение электронной плотностью при $-M$ происходит в четных положениях системы сопряжения.

Поэтому в бензольном кольце в реакциях электрофильного замещения (электрофил (греч.) – «любящий» электроны) при наличии электронодонорных заместителей наиболее высокая электронная плотность сосредоточена в положениях 2, 4, 6 бензольного кольца и электрофилы входят в кольцо именно в эти положения.

И наоборот, при наличии акцепторных заместителей, наиболее низкая электронная плотность оказывается в положениях 2, 4, 6, поэтому электрофилы выбирают центры с относительно большей электронной плотностью (3 или 5).

С точки зрения теории резонанса для молекул сопряженного характера распределение π - или p -электронной плотности нельзя описать одной структурной формулой. Теория резонанса предлагает это распределение показывать с помощью нескольких структурных формул. Такие формулы называют *резонансными* или *каноническими*. Чтобы отличить этот метод изображения формул от других химических процессов, между резонансными структурами ставятся обоюдоострые стрелки (\leftrightarrow).

При написании резонансных структур сначала перемещают пару π -или p -электронов:



Так получают необходимый набор структур. Каждая резонансная структура вносит свой вклад в резонансный гибрид. Этот вклад может быть большим или меньшим.

Ароматичность

Правило Хюккеля – ароматической является плоская циклическая сопряженная система, содержащая $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2$ и т.д.) π -электронов.

Немецким химиком Э. Хюккелем в 1931 году на основании квантовой теории были сформулированы требования к ароматической системе.

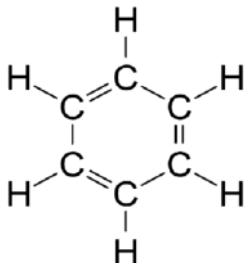
Критерии ароматичности

1. Молекула имеет циклическое строение.
2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p -орбитали атомов.
3. Существует единая замкнутая сопряженная π -электронная система, охватывающая все атомы цикла.
4. Число π -электронов, образующих сопряженную систему соответствует правилу Хюккеля.

Структуры, содержащие в цикле хотя бы один sp^3 -гибридный атом, ароматическими не являются, так как циклическое сопряжение отсутствует.

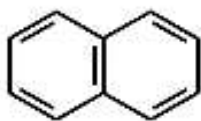
Ароматические соединения

Бензол – плоская циклическая молекула с замкнутой системой сопряжения, в которой участвует секстет π -электронов, что соответствует правилу Хюккеля при $n = 1$ ($4 \cdot n + 2 = 4 \cdot 1 + 2 = 6$).

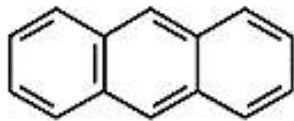


Конденсированные ароматические соединения

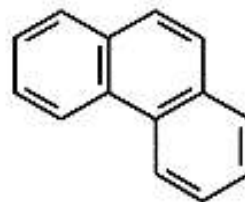
Правило Хюккеля можно применить к плоским конденсированным системам, в которых нет атомов, являющихся общими более чем для двух циклов. К таким системам относятся многоядерные ароматические углеводороды – нафталин, антрацен, фенантрен и т. д.



нафталин



антрацен



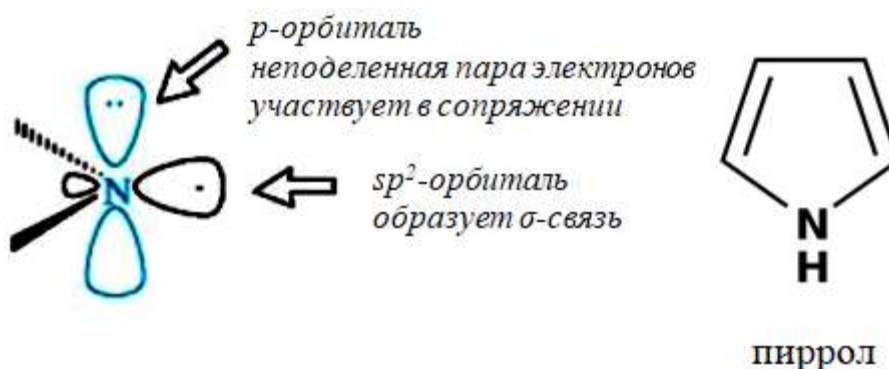
фенантрен

В этих соединениях все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, циклический σ -скелет плоский, π -электронное облако охватывает все атомы углерода циклов, число π -электронов подчиняется правилу Хюккеля (в нафталине 10, в антрацене и фенантрене 14 электронов).

Гетероциклические соединения

Правило Хюккеля применимо и ко многим гетероциклическим системам.

Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. σ -Связи $C-C$, $C-H$ и $C-N$ образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной p -орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя p -электронами атома углерода. Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет ароматические свойства **пиррола**.



Пиридин – ароматический гетероаналог бензола, у которого свободная электронная пара на атоме азота не участвует в сопряжении, и лежит в плоскости молекулы.



Пиридин отвечает критериям ароматичности. Все атомы цикла sp^2 -гибридизованы, цикл плоский, замкнутая сопряженная система π - π -типа, количество электронов удовлетворяет правилу Хюккеля – $4n + 2 = 6$.

11.3. Кислотность и основность органических молекул

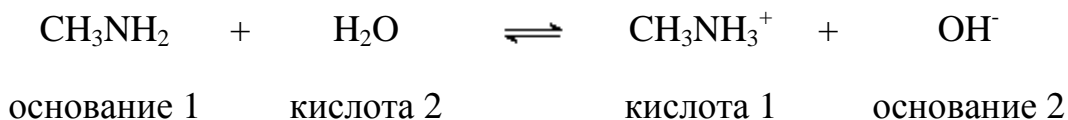
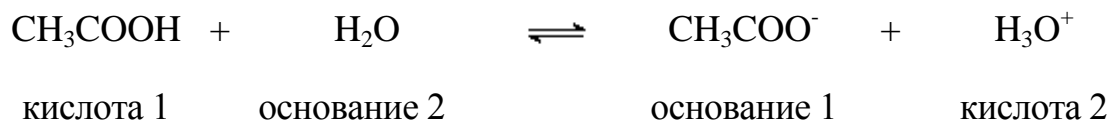
При рассмотрении класса оснований обнаруживается недостаточность широко распространенного мнения, что этот класс составляют только гидроксиды металлов и гидроксид аммония. Также сложность вызывают соли, которые могут проявлять свойства как оснований, так и кислот. Очевидно, что наблюдаемая кислотность и основность разных веществ не вмещается в рамки сложившейся в XIX в. классификации химических соединений. На протяжении первых трех десятилетий XX в. были выдвинуты новые теории кислот и оснований, не ограниченные традиционными классами веществ.

Протонная теория кислот и оснований Й. Брэнстеда

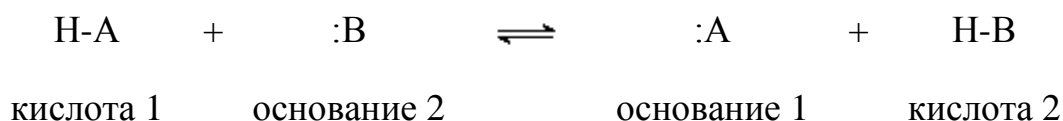
Кислоты Брэнстеда – это соединения, способные отдавать протон (доноры протона).

Основания Брэнстеда – это соединения, способные присоединять протон (акцепторы протона). Для взаимодействия с протоном основание должно иметь свободную пару электронов или электроны π -связи.

Кислоты и основания образуют сопряженные кислотно-основные пары, например:

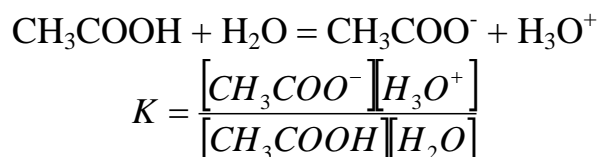


В общем виде:



Сила кислоты НА будет зависеть от силы основания :В. Поэтому для создания единой шкалы силу кислот и оснований Брэнстеда определяют относительно воды, которая является амфотерным соединением и может проявлять и кислотные, и основные свойства.

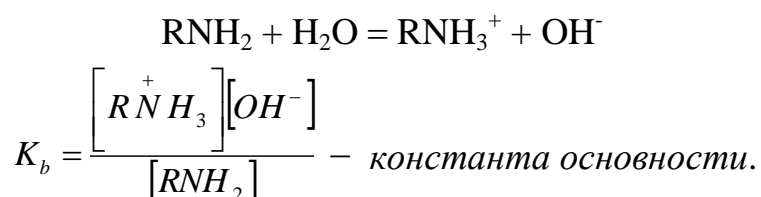
Сила кислот определяется константой равновесия их взаимодействия с водой как основанием, например:



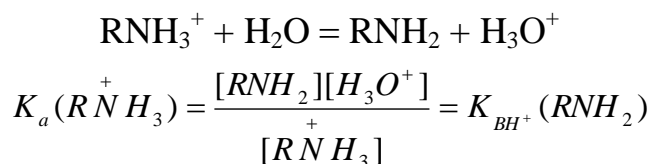
Так как в разбавленных растворах $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то ее можно внести в константу равновесия, которую называют *константой кислотности*:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

На практике чаще пользуются величинами $pK_a = -\lg K_a$. Чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота. Сила оснований определяется константой равновесия взаимодействия их с водой как кислотой:



Для сопряженных кислоты и основания $K_b = K_w$. Таким образом, в сопряженной кислотно-основной паре, чем сильнее кислота, тем слабее основание и наоборот. Силу основания чаще выражают не константой основности, а константой кислотности сопряженной кислоты K_{BH^+} . Например, для основания RNH_2 величина K_{BH^+} – это константа кислотности сопряженной кислоты $R\overset{+}{N}H_3$:



На практике чаще пользуются величиной $pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$. Чем больше величина pK_{BH^+} , тем сильнее основание.

Классификация органических кислот и оснований

Кислоты и основания Брёнстеда классифицируют по природе атома при кислотном или основном центре. В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, различают четыре основных типа органических кислот Брёнстеда:

- *O-H-кислоты* – карбоновые кислоты, спирты, фенолы;
- *S-H-кислоты* – тиолы;
- *N-H-кислоты* – амины, амиды, имиды;
- *C-H-кислоты* – углеводороды и их производные.

Влияние структурных факторов на относительную силу кислот и оснований

Сила кислоты или основания определяется положением равновесия кислотно-основного взаимодействия и зависит от разности свободных энергий исходных и конечных соединений. Поэтому факторы, которые стабилизируют сопряженное основание в большей степени, чем кислоту, увеличивают кислотность и уменьшают основность. Факторы, стабилизирующие преимущественно кислоту по сравнению с основанием, действуют в противоположном направлении. Поскольку сопряженные основания, как правило, несут отрицательный заряд, то увеличению кислотности способствуют факторы, стабилизирующие анион.

Влияние строения на силу кислот и оснований

Сила кислоты зависит от природы атома при кислотном центре и от его структурного окружения. Для оценки относительной силы кислот важны

такие характеристики атома при кислотном центре как его электроотрицательность и поляризуемость.

При прочих равных условиях для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома кислотность соединений увеличивается, так как высокая электроотрицательность атома при кислотном центре стабилизирует образующийся при отщеплении протона анион. Так, кислотность уменьшается в ряду:

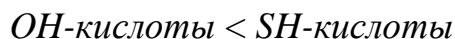


	$\text{CH}_3\text{O-H}$	$\text{CH}_3\text{NH-H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$
pK_a	16	30	40

Электроотрицательность атома зависит не только от его природы, но и от типа гибридизации и возрастает по мере увеличения s -характера гибридных орбиталей. Параллельно возрастает кислотность соединений:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	$\text{CH}_2=\text{CH-H}$	$\text{CH}\equiv\text{C-H}$
pK_a	40	36	25

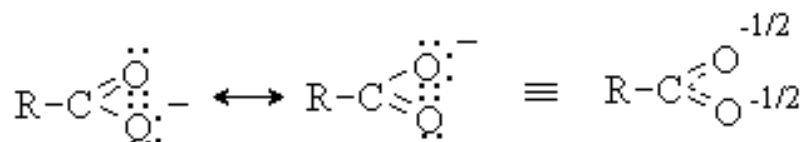
Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра кислотность соединений увеличивается:



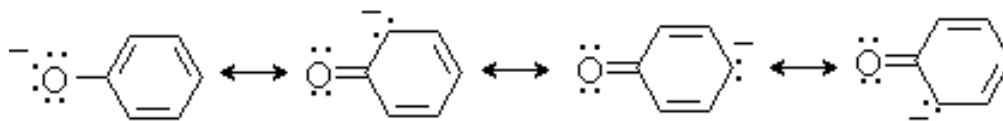
	$\text{CH}_3\text{O-H}$	$\text{CH}_3\text{S-H}$
pK_a	16,0	10,5

Увеличение кислотности соединений, несмотря на снижение электроотрицательности атомов в подгруппе, связано с увеличением их поляризуемости по мере возрастания радиуса атома. Большая поляризуемость атома способствует лучшей делокализации отрицательного заряда и повышению стабильности сопряженного основания.

Карбоновые кислоты – одни из самых сильных органических кислот. Их сила обусловлена стабилизацией карбоксилат-аниона за счет делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе. В результате отрицательный заряд в карбоксилат-анионе рассредоточен между двумя атомами кислорода, а обе связи C-O абсолютно равноценны:



Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, за счет резонансной стабилизации фенолят-аниона, отрицательный заряд которого делокализован по ароматическому кольцу:



В результате по силе органические *ОН-кислоты* могут быть расположены в следующий ряд:

	ROH	<	H ₂ O	<	ArOH	<	RCOOH
pK_a	16-17		15,7		8-11		4-5

Введение заместителя в связанный с кислотным центром углеводородный радикал влияет на силу кислоты. Электроноакцепторные заместители увеличивают, а электронодонорные – уменьшают кислотность.

Электроноакцепторные заместители увеличивают силу алифатических и ароматических карбоновых кислот, электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении:

	Cl-CH ₂ -COOH	H-COOH	CH ₃ -COOH
pK_a	2,8	3,7	4,7
	+M > -I		-M и -I
pK_a	4,47	4,20	3,43

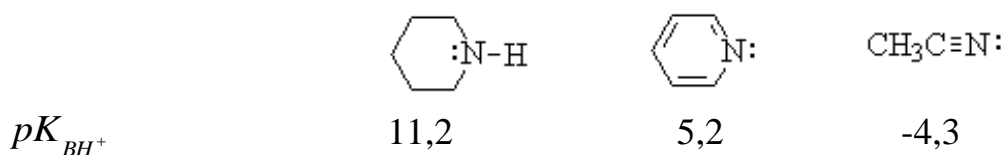
Аналогичное влияние оказывают заместители на кислотность спиртов и фенолов. При одинаковом структурном окружении для элементов одного периода с ростом электроотрицательности атома при основном центре основность соединений уменьшается:

аммониевые основания > оксониевые основания

	ROH	RNH ₂
pK_{BH^+}	~2	~10

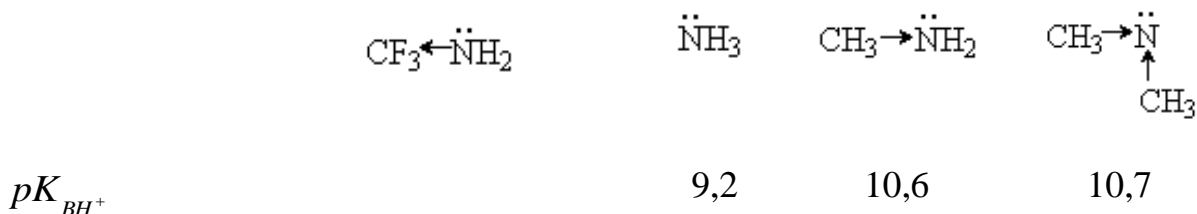
Снижение основности связано с тем, что более электроотрицательный атом прочнее удерживает неподеленную пару электронов, которую он должен отдать на образование связи с протоном.

Увеличение *s*-характера гибридных орбиталей приводит к снижению основности:

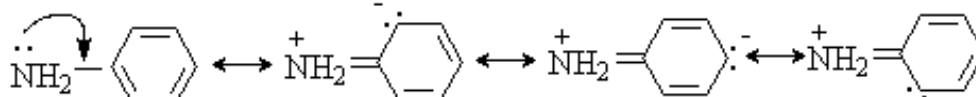


Для элементов одной подгруппы с возрастанием заряда ядра основность уменьшается.

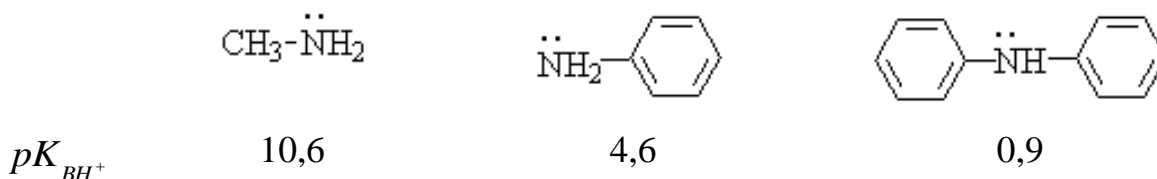
Введение электронодонорных заместителей увеличивает, а введение электроакцепторных – понижает основность. Так, электронодонорные заместители увеличивают основность алифатических и ароматических аминов, увеличивая склонность электронной пары азота к атаке протона. Электроакцепторные заместители, напротив, снижают электронную плотность неподеленной пары электронов азота и делают ее менее восприимчивой для атаки протоном:



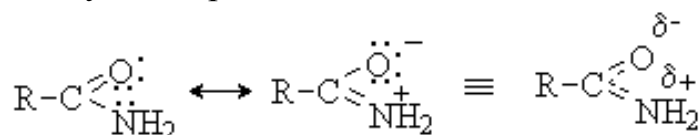
Если свободная пара электронов азота находится в сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом, основность снижается. Так, в анилине свободная пара электронов азота сопряжена с ароматическим кольцом.



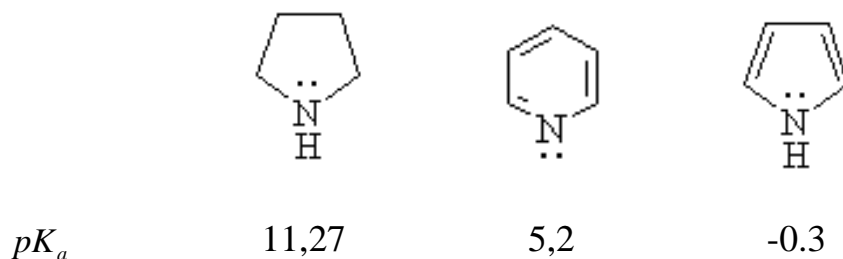
Протонирование анилина приводит к нарушению сопряжения и энергетически менее выгодно, чем протонирование алифатических аминов.



Амиды карбоновых кислот являются очень слабыми основаниями из-за сопряжения пары электронов азота с карбонильной группой. В результате атом азота приобретает частичный положительный, а атом кислорода – частичный отрицательный заряд, и протонирование амидов происходит, как правило, по атому кислорода.



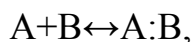
Основность азотсодержащих гетероциклических соединений также определяется доступностью пары электронов азота для атаки протона. Высокой основностью обладают насыщенные гетероциклы, в которых атом азота в состоянии sp^3 -гибридизации. Основность пиридиниевого атома азота ниже. Пиррольный атом азота практически лишен основных свойств.



Электронная теория Дж. Льюиса

По определению Льюиса, кислота – это любое химическое соединение, которое в ходе химической реакции способно присоединиться к паре электронов другой молекулы и образовать за счет этой пары новую ковалентную химическую связь. Такие вещества с тех пор стали называть кислотами Льюиса. В составе этих веществ есть атомы с незаполненными (вакантными) орбиталями и потому они могут быть акцепторами пары электронов. А молекулы или ионы, предоставляющие кислотам Льюиса электронные пары – это основания Льюиса, они являются донорами электронов. Любое равновесие, описываемое электронодонорным механизмом, рассматривается как кислотно-основное.

Отличительным признаком кислотно-основной теории Льюиса является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием донорно-акцепторной (координационной) связи:



где A – кислота, B – основание, A:B – кислотно-основный комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретенной пары электронов атомом, ответственным за кислотные свойства рассматриваемого соединения, часто возникает завершенная электронная конфигурация, например:



В соответствии с теорией кислот и оснований Льюиса, к кислотам относятся ионы металлов (например, Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (например, SO_3), ряд солей (например, $AlCl_3$), а также такие вещества как BF_3 , SiO_2 , Al_2O_3 . А основания, по Льюису, – это: ион аммония, органические амины, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов и др.

Принцип ЖМКО Р. Д. Пирсона (1963)

Кислоты и основания Льюиса делятся на жёсткие и мягкие, причём мягкие кислоты преимущественно реагируют с мягкими основаниями, а жёсткие кислоты – с жёсткими основаниями (табл. 19).

Согласно Пирсону, **жёсткие кислоты** – это акцепторы электронной пары, обладающие малым размером, большим положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью.

Молекулярная орбиталь, на которую переходит электронная пара, у жёстких кислот имеет низкую энергию. Соответственно, **жёсткие основания** – это доноры с аналогичными свойствами (с большим отрицательным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью).

Мягкие кислоты – это кислоты Льюиса с малым положительным зарядом, большим размером, низкой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. **Мягкие основания** – это основания Льюиса с теми же свойствами.

Жёсткость кислоты или основания означает его склонность образовывать связи преимущественно ионного характера, а мягкость кислоты или основания – склонность к образованию связей ковалентного характера.

Таблица 19

Классификация кислот и оснований в рамках принципа ЖМКО

Жёсткие кислоты	Промежуточные кислоты	Мягкие кислоты
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , $-RCO^+$, CO_2 , RSO_2^+	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , I^+ , Br^+ , Pb^{2+} , BH_3 , карбены
Жёсткие основания	Промежуточные основания	Мягкие основания
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	RS^- , RSH , I^- , H^- , R_3C^- , алкены, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$, CN^-

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электроотрицательность?
2. Какой эффект называют индуктивным? Приведите примеры отрицательного и положительного индуктивных эффектов.
3. Какой эффект называют мезомерным? Приведите примеры отрицательного и положительного мезомерных эффектов.
4. Что такое состояние сопряжения в органической химии? Приведите типы сопряженных систем.
5. Какие заместители называют электронодонорными? электроноакцепторными?
6. Передача мезомерного эффекта.
7. Доказательство ароматичности различных систем.
8. Кислотность и основность органических молекул. Понятие о $C-H$, $O-H$, $N-H$, $S-H$ кислотах.
9. Протонная теория кислот и оснований Й. Брэнстеда.
10. Влияние строения на силу кислот и оснований. Приведите примеры.
11. В чем заключается особенность теории Дж. Льюиса?
12. Дайте определения жестких и мягких кислот и оснований.

12. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

12.1. Классификация органических реакций

12.1.1. Типы реакций и реагентов

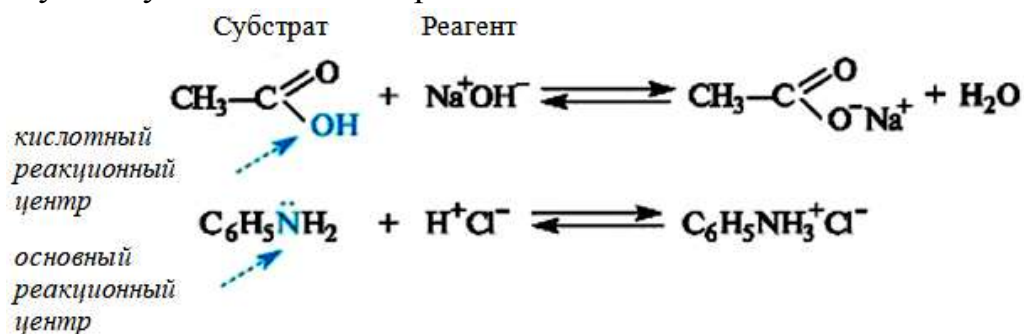
Химические реакции представляют собой процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ. Движущей силой химических реакций является стремление к образованию новых, обладающих меньшей свободной энергией, и, следовательно, более стабильных систем. В большинстве случаев органические реакции проходят в виде нескольких последовательных стадий. Детальное описание совокупности всех стадий химического процесса называют *механизмом реакции*.

Способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с меньшей или большей скоростью называют его *реакционной способностью*.

Реакционную способность органического вещества всегда нужно рассматривать только по отношению к конкретному реакционному партнеру. Само вещество при этом называют *субстратом*, а действующее на него вещество (реакционную частицу) – *реагентом*.

Субстратом, как правило, называют то вещество, в котором у атома углерода происходит разрыв старой и образование новой связи.

В ходе химической реакции обычно затрагивается не вся молекула, а только ее реакционный центр, то есть атом или группа атомов, непосредственно участвующие в данной реакции.



Реагенты подразделяют на приведенные ниже основные типы (рис. 48).

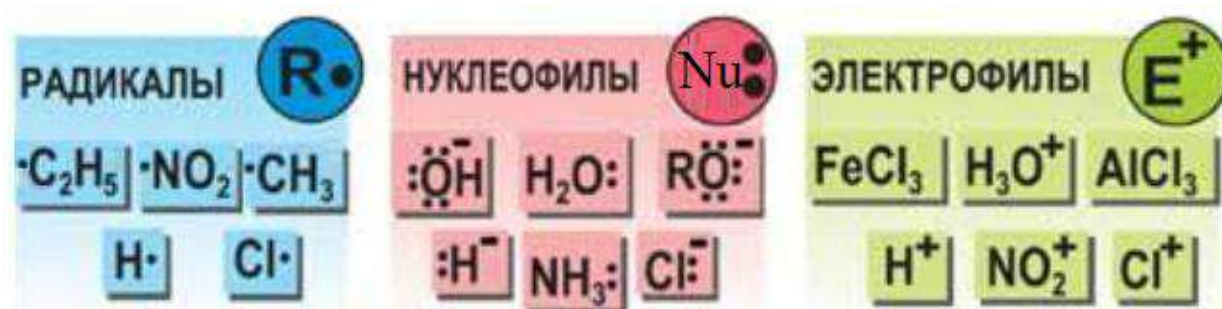


Рис. 48. Классификация реагентов

Радикальные реагенты (радикалы) – свободные атомы или частицы с неспаренным электроном. Примеры радикальных реагентов: гидроксильные HO•, гидропероксильные HOO•, алкильные радикалы R•, атомы галогенов Hal•.

Электрофильные реагенты (электрофилы) – частицы, образующие новую ковалентную связь за счет электронной пары реакционного партнера. Электрофильные частицы обозначаются символом E⁺ или E. Они могут нести **положительный** заряд – протон H⁺ или быть **электронейтральными**, например триоксид серы SO₃.

Кислотные реагенты (кислоты) – полностью или частично ионизированные в водных растворах нейтральные молекулы (CH₃COOH, HCl) либо положительно заряженные частицы (катионы аммония NH₄⁺, гидроксония H₃O⁺), способные быть донором протона для реакционного партнера.

Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы) – частицы, образующие новую ковалентную связь с реакционным партнером, предоставляя для этого свою электронную пару. Нуклеофильные частицы обозначаются символами Nu⁻ или Nu и могут быть **отрицательно** заряженными: гидроксид-ион HO⁻, хлорид-ион Cl⁻ или быть **электронейтральными**: NH₃, H₂O, CH₂=CH₂.

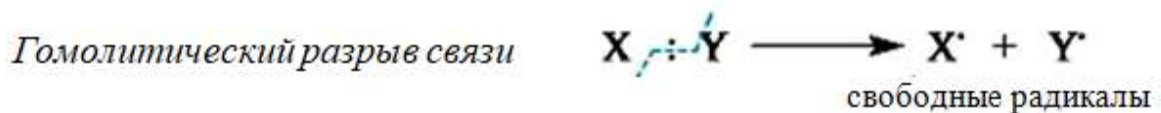
Основные реагенты (основания) – отрицательно заряженные частицы (HO⁻, RO⁻) или нейтральные молекулы (NH₃, H₂O), способные оторвать протон от кислотного реакционного центра.

Окислители – нейтральные молекулы или ионы (O₂, Fe³⁺, органические окислители), принимающие электроны или атомы водорода от органического субстрата.

Восстановители – нейтральные молекулы или ионы (H₂, Fe²⁺, органические восстановители), отдающие электроны или атомы водорода органическому субстрату.

В соответствии с характером разрыва связи в субстрате и природой реагента различают реакции радикальные и ионные.

В *радикальных*, или *гомолитических*, *реакциях* (символ *R*) участвуют радикальные реагенты и происходит гомолитический разрыв ковалентной связи в субстрате. При *гомолитическом*, или *свободнорадикальном*, разрыве ковалентной связи у каждого из ранее связанных атомов остается по одному электрону. В результате в качестве промежуточных частиц образуются радикальные реагенты, как показано ниже для молекулы X-Y (где X и Y обозначают ковалентно связанные атомы или группы атомов).



Ионные, или *гетеролитические*, *реакции* сопровождаются гетеролитическим разрывом связи в субстрате. При таком разрыве ковалентной связи электронная пара, связывающая атомы, остается с одним из партнеров по связи. При этом образуются электрофильная и нуклеофильная частицы.



В качестве промежуточных частиц в гетеролитических реакциях принимают участие карбокатионы R_3C^+ и карбанионы R_3C^- .

12.1.2. Направление реакции

По направлению (конечному результату) органические реакции делят на несколько основных типов:

- **реакции замещения** (символ *S*). Для насыщенных углеводородов характерны процессы радикального замещения S_R , для ароматических соединений – реакции электрофильного замещения S_E , для спиртов – реакции нуклеофильного замещения S_N у sp^3 -гибридизованного атома углерода; для карбоновых кислот – реакции нуклеофильного замещения S_N у sp^2 -гибридизованного атома углерода;

- **реакции присоединения** (символ *A*). Эти реакции типичны для соединений, содержащих кратные связи. Для ненасыщенных углеводородов характерны реакции электрофильного присоединения A_E , для альдегидов и кетонов – реакции нуклеофильного присоединения A_N ;

- **реакции отщепления, или элиминирования** (символ *E*). Эти реакции по направлению обратны реакциям присоединения.

Символы реакций и реагентов представляют собой начальные буквы английских терминов: *A* – *addition* (присоединение); *E* – *elimination* (отщепление); *S* – *substitution* (замещение); *R* – *radical* (радикал); *N* – *nucleophile* (нуклеофил); *E* – *electrophile* (электрофил).

• **окислительно-восстановительные реакции.** Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту-окислителю, а процесс восстановления – передачу электронов от реагента к органическому субстрату.

12.1.3. Факторы, определяющие реакционную способность

Многостадийные процессы обычно включают стадии образования промежуточных нестабильных интермедиатов, обладающих высокой реакционной способностью. Во многих случаях можно предположить образование не одного, а нескольких интермедиатов. Реакция будет проходить предпочтительно через стадию образования относительно *более устойчивого* (обладающего меньшей энергией) интермедиата. В свою очередь, относительная устойчивость интермедиатов, часто представляющих собой высоко-реакционноспособные промежуточные частицы – *свободные радикалы, карбокатионы или карбанионы*, определяется возможностью делокализации электронной плотности в этих частицах.

Свободные радикалы. Входящий в состав свободнорадикальных частиц атом углерода с неспаренным электроном находится в состоянии sp^2 -гибридизации и три его валентные связи лежат в одной плоскости. Неспаренный электрон занимает негибридизованную p -АО, расположенную перпендикулярно плоскости σ -связей (рис. 49).

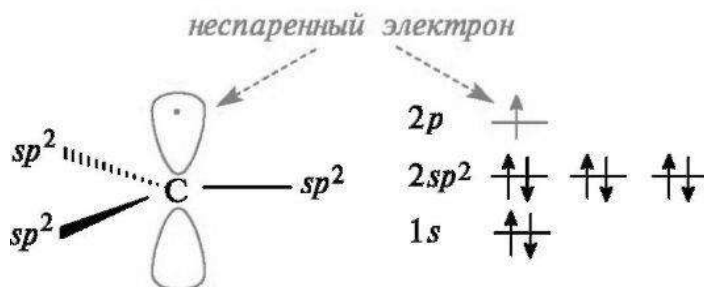
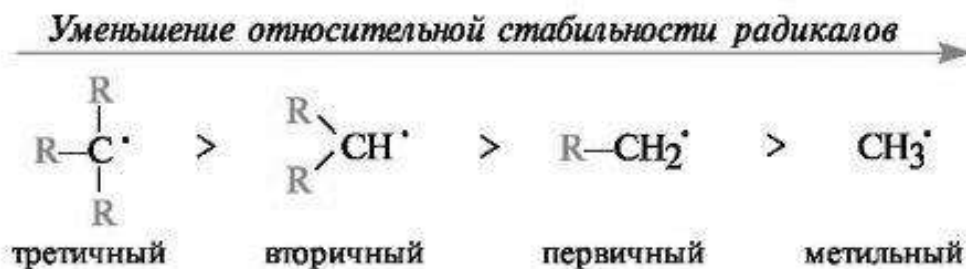


Рис. 49. Распределение электронов по орбиталям в свободном радикале

Высокая реакционная способность свободных радикалов объясняется их стремлением достроить внешний электронный уровень до устойчивого октета. Алкильные радикалы – короткоживущие частицы. Их относительная устойчивость соответствует ряду: третичный > вторичный > первичный.



Это связывают с энергией разрыва соответствующей связи $C-H$, которая составляет 414 кДж/моль в этане, 396 кДж/моль для группы в пропане и 376 кДж/моль для группы CH в 2-метилпропане.

Карбокатионы. К ним принадлежат ионы с положительным зарядом на атоме углерода, обладающем в состоянии sp^2 -гибридизации вакантной орбиталью. Три его гибридные орбитали расположены в одной плоскости, а негибридизованная вакантная орбиталь – перпендикулярно этой плоскости (рис. 50).

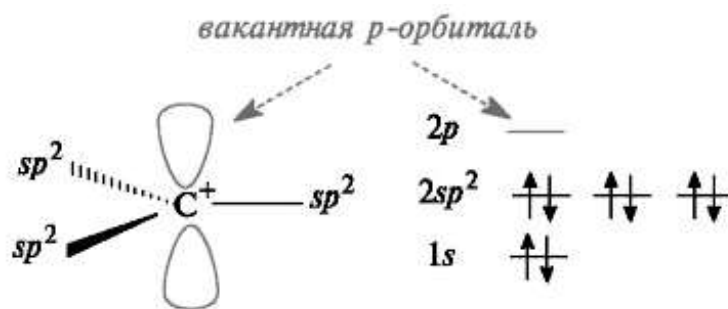


Рис. 50. Распределение электронов по орбиталям в карбокатионе

Метильный и этильный карбокатионы вследствие крайней неустойчивости являются короткоживущими частицами и их не удастся зафиксировать в растворах существующими методами. Среди простых алкильных карбокатионов наиболее устойчив *трет*-бутилкатион $(CH_3)_3C^+$.

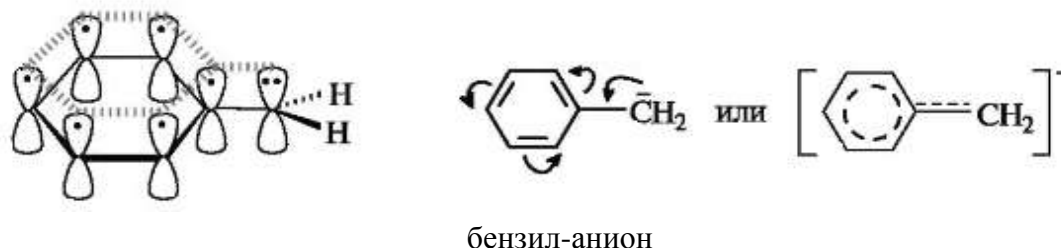


Устойчивость карбокатионов особенно повышается, если возможно сопряжение вакантной орбитали атома углерода с π -электронами ароматического кольца. Например, делокализация положительного заряда в бензилкатионе обуславливает его высокую относительную стабильность.

Карбанионы. В анионах этого типа отрицательно заряжен атом углерода. Простейшие алкильные карбанионы чрезвычайно реакционноспособны в роли основных или нуклеофильных частиц.

Более устойчивы по сравнению с алкильными карбанионы, у которых неподеленная пара электронов может вступать в сопряжение с двойной связью, находящейся в соседнем положении по отношению к карбанионному центру.

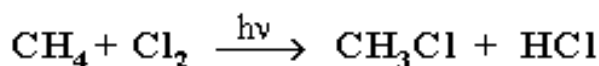
Примерами служат карбанионы аллильного и бензильного типов. В том и другом случае осуществляется p, π -сопряжение.



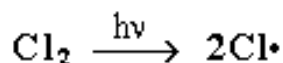
12.2. Радикальное замещение S_R

Реакции S_R наиболее характерны для соединений алифатического и ациклического рядов. Как правило, они протекают по цепному механизму, основными стадиями которого являются: инициирование, развитие (рост цепи) и обрыв цепи. Радикальные реакции протекают в живых организмах. В организме молекулярный кислород принимает электрон и превращается в супероксид, который вовлекается в некоторые процессы организма. Для вывода из организма свободных радикалов служит витамин Е, антиоксидантом является и витамин С. На стадии инициирования образуются свободные радикалы, дающие начало цепному процессу. Свободные радикалы могут возникать за счет термического или фотохимического инициирования, а также в результате окислительно-восстановительных реакций.

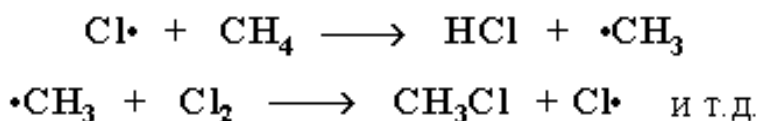
Механизм радикального замещения показан на примере классической реакции монохлорирования метана:



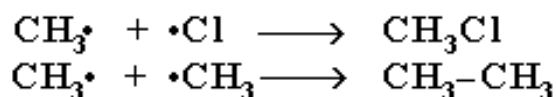
Стадия 1 – *зарождение цепи* – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле $\text{Cl}:\text{Cl}$ на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) $\bullet\text{Cl}$:



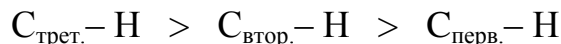
Стадия 2 – *рост (развитие) цепи*. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



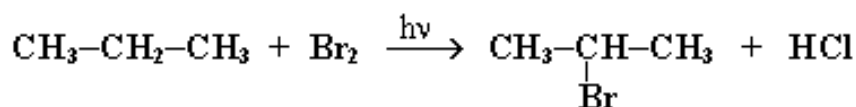
Стадия 3 – *обрыв цепи*. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного.



Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:



12.3. Нуклеофильное замещение S_N1 и S_N2

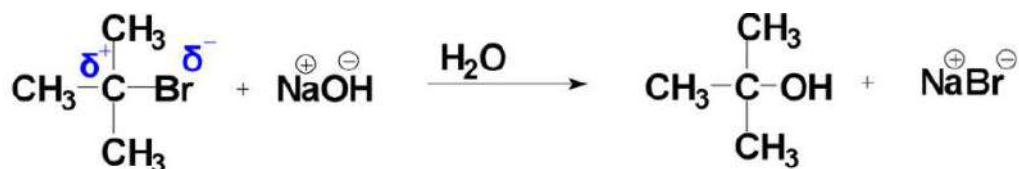
Общая схема реакции:



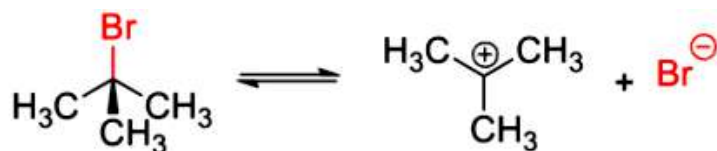
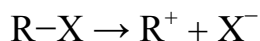
Замещение происходит по одному из двух возможных механизмов.

Рассмотрим эти механизмы на примере замещения галогена на гидроксильную группу под действием водного раствора щелочи.

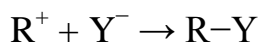
Примером реакции S_N1 является гидролиз *трет*-бутилбромида:



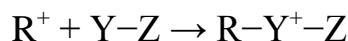
1. Ионизация субстрата с образованием карбокатиона (медленная стадия):



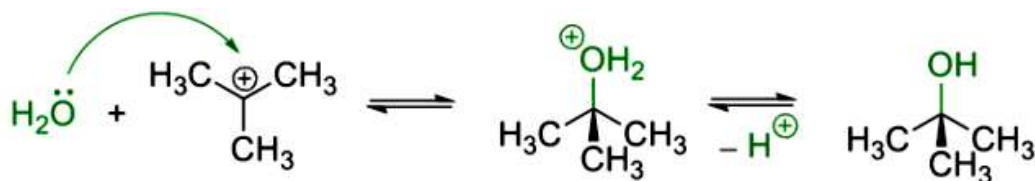
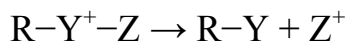
2. Нуклеофильная атака карбокатиона (быстрая стадия):



или (если в качестве нуклеофила выступает нейтральная частица):



3. Отщепление катиона (быстрая стадия):



Механизм реакции S_N2 или **реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения** происходит в одну стадию, без промежуточного образования интермедиата. При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно:



Примером реакции S_N2 является гидролиз этилбромида. Предполагается, что реакция S_N2 протекает по следующей схеме 8:



Схема 8. Механизм реакции S_N2

Механизм замещения зависит от строения реагентов и условий реакции. Для первичных галогеналканов предпочтительней одностадийный механизм (S_N2), а для третичных – двухстадийный (S_N1). Вторичные алкилгалогениды занимают промежуточное положение: механизм реакции зависит от условий ее проведения и может быть смешанным.

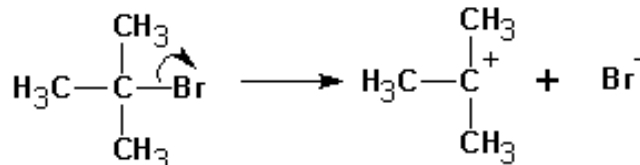
Объяснение влияния строения галогеналкана на механизм реакции.

- На лимитирующей стадии в механизме S_N1 происходит образование карбокатиона. Чем стабильнее этот катион, тем легче он образуется. Третичный катион стабильнее, чем вторичный и, тем более, чем первичный.
- Энергия переходного состояния в одностадийном механизме S_N2 тем ниже, чем меньше пространственные препятствия для его достижения, то есть, чем меньше алкильных групп у атакуемого атома углерода.

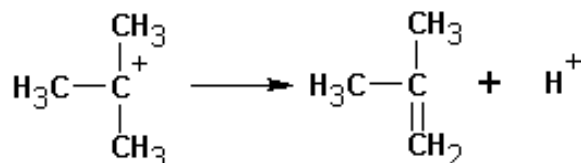
12.4. Реакции элиминирования E

Мономолекулярное элиминирование E₁

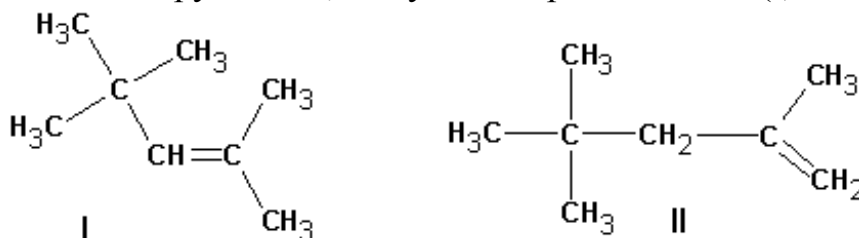
Схема реакции совпадает со схемой мономолекулярного замещения до момента образования карбониевого катиона, то есть отсоединения уходящей группы:



Далее протекает либо реакция замещения, либо (в зависимости от среды и атакующей частицы) отщепление протона и образование продукта элиминирования:

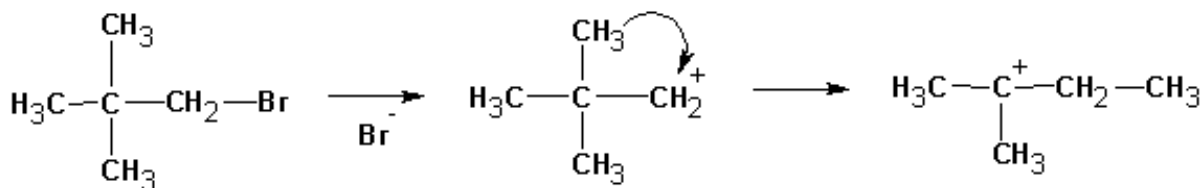


Если существует возможность образования нескольких алкенов, то преимущественно образуются наиболее замещенные алкены. Однако, такая ситуация наблюдается тогда, когда максимально замещенный алкен не имеет пространственных затруднений, как у ниже приведенного (I):



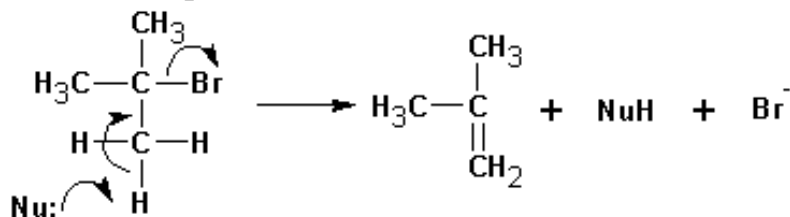
В этом случае предпочтительно образование алкена (II).

Особенностями реакций S_N1 и E₁ является тенденция к перегруппировке образовавшегося карбкатиона:



Бимолекулярное элиминирование E₂

Механизм реакции общих этапов с реакцией S_N2 не имеет. Обычно протекает транс-элиминирование по схеме:

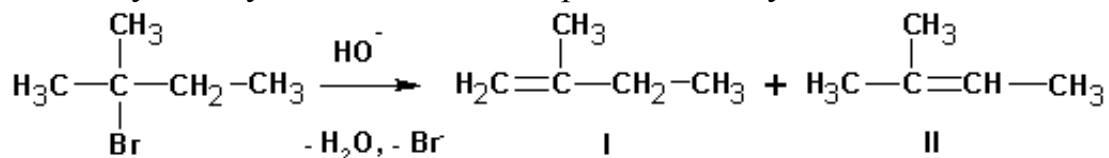


Влияние структурных факторов

Для органических галогенидов с заданным R скорость отщепления меняется в зависимости от уходящей группы (X) в следующем порядке: $J > Br > Cl > F$. При фиксированном X скорость отщепления следует порядку: третичный R > вторичный R > первичный R. Пространственные препятствия оказывают на реакции E_2 очень слабое влияние по сравнению с реакциями S_N2 . Отщепление в случае третичных галогенидов происходит очень легко.

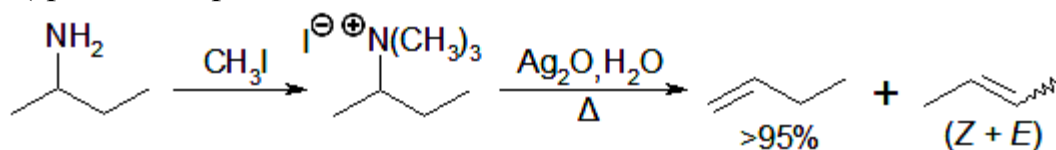
Влияние атакующей частицы

Для проведения E_2 реакций обычно требуются сравнительно сильные основания. В ряду оснований эффективность изменяется параллельно их силе: $H_2N^- > C_2H_5O^- > HO^- > CH_3COO^-$. Соответственно, протеканию нуклеофильного замещения способствуют слабоосновные реагенты, подобные иодид- или ацетат-ионам. Отщепление также преобладает над замещением при повышенных температурах. В случае алкилгалогенидов с различными алкильными остатками существует возможность образования двух алкенов:



Элиминирование по Гофману

Реакция протекает по механизму бимолекулярного элиминирования E_2 и является региоселективной: на первой стадии реакции протон отщепляется от наименее замещенного и, в силу этого, стерически наиболее доступного β -углеродного атома, после чего происходит отщепление амина, то есть элиминирование идет таким образом, что образуется наименее замещенный алкен (*правило Гофмана*):

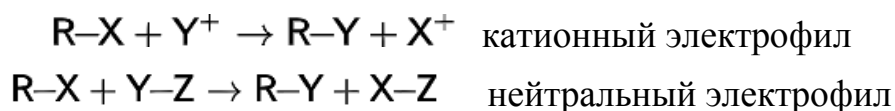


12.5. Электрофильное замещение S_E

Реакции электрофильного замещения – реакции замещения, в которых атаку осуществляет *электрофил*. При образовании новой связи уходящая частица – *электрофуг* отщепляется без своей электронной пары. Самой популярной уходящей группой является протон H^+ .

Все электрофилы являются кислотами Льюиса.

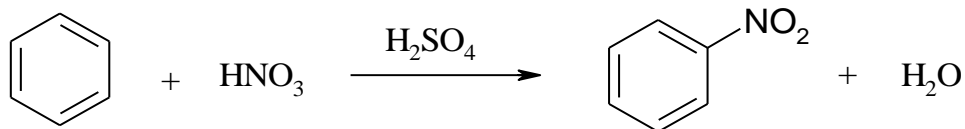
Общий вид реакций электрофильного замещения:



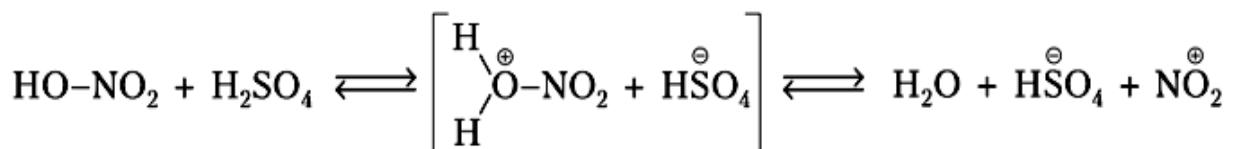
Выделяют реакции ароматического (широко распространены) и алифатического (мало распространены) электрофильного замещения.

Рассмотрим механизм электрофильного замещения на примере нитрования бензола с получением нитробензола.

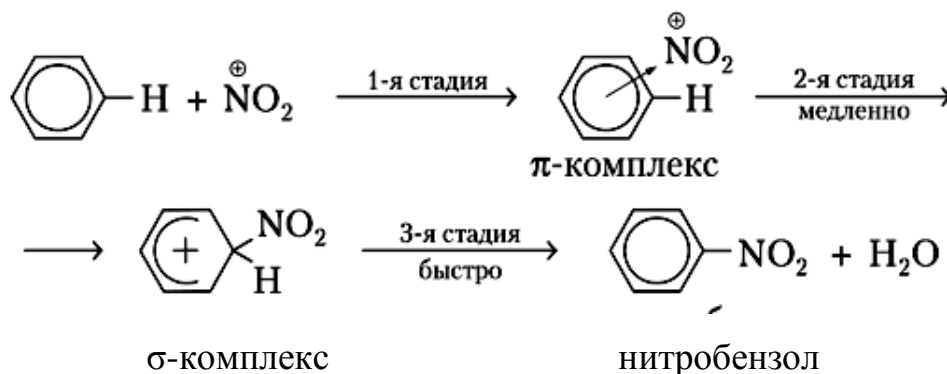
Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



Реакции замещения в кольцо протекают только через образование положительно заряженных промежуточных частиц.



катион
нитрония



Реакционная способность и ориентация в производных бензола

Заместители в бензольном кольце могут как способствовать реакции замещения (*активирующие заместители*), так и замедлять скорость реакции (*дезактивирующие заместители*). Некоторые группы ориентируют замещение в *орто*- и *пара*-положения, другие – в *мета*-.

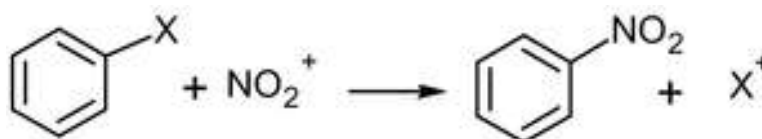
Влияние различных групп на реакционную способность объясняется устойчивостью, иначе говоря, энергией активации, требующейся для получения трех возможных промежуточных интермедиатов.

Реакционная способность и ориентация различных групп в производных бензола представлены в таблице 20.

Реакционная способность и ориентация в производных бензола

Положение	Сильноактивирующие заместители	Активирующие заместители	Дезактивирующие заместители	Сильно дезактивирующие заместители
<i>орто</i> - и <i>пара</i> -замещение	OH, NH ₂ , NHR, NRR'	Ar, R, OR, NHCOR, OCOR, SR	Cl, Br, I	нет
<i>мета</i> -замещение	нет	нет	CHO, COR, COOH, COOR, CCl ₃	NO ₂ , CN, NH ₃ ⁺

В замещенных бензолах возможна так называемая *ипсо*-атака, то есть замещение имеющегося заместителя на другой:



12.6. Электрофильное A_E и нуклеофильное A_N присоединение

Электрофильное присоединение

Алкены, алкадиены и алкины известны своей способностью легко реагировать с электрофильными реагентами, присоединяя их по кратным связям.

Способность этих соединений вступать в реакцию с электрофильными реагентами обусловлена повышенной электронной плотностью в области двойной связи (облако π -электронов над и под плоскостью молекулы).

I стадия: образование π -комплекса.

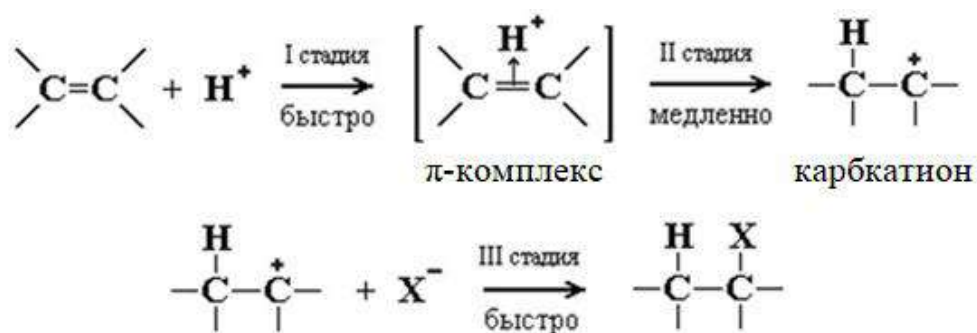
Электрофильная частица (чаще всего это бывает протон H^+) взаимодействует с π -электронами двойной связи и образует π -комплекс.

II стадия (лимитирующая): образование карбокатиона.

π -Комплекс превращается в карбокатион путем образования ковалентной σ -связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода.

III стадия: образование продукта реакции.

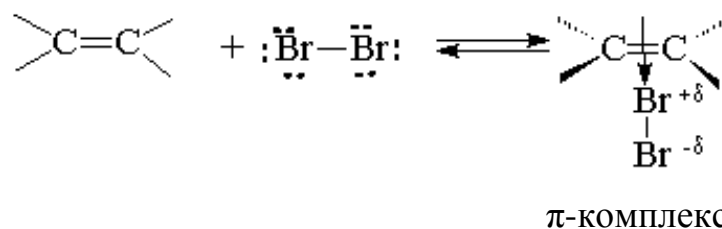
Карбокатион реагирует с анионом X^- , образуя вторую σ -связь за счет электронной пары аниона.



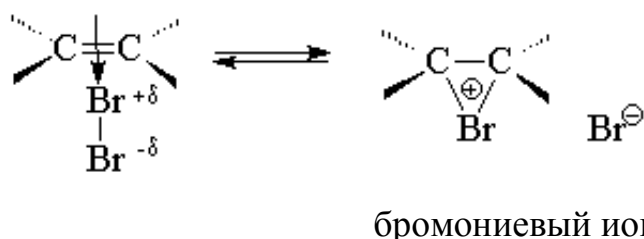
Ион водорода в реакциях электрофильного присоединения присоединяется к тому из атомов углерода при двойной связи, на котором больше отрицательный заряд.

Алкены реагируют с бромом и хлором с образованием продуктов присоединения по двойной связи одной молекулы галогена с выходом близким к количественному.

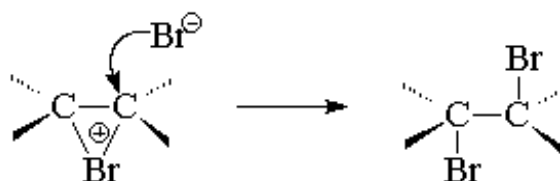
В π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора:



Далее происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и образуется циклический ион бромония:

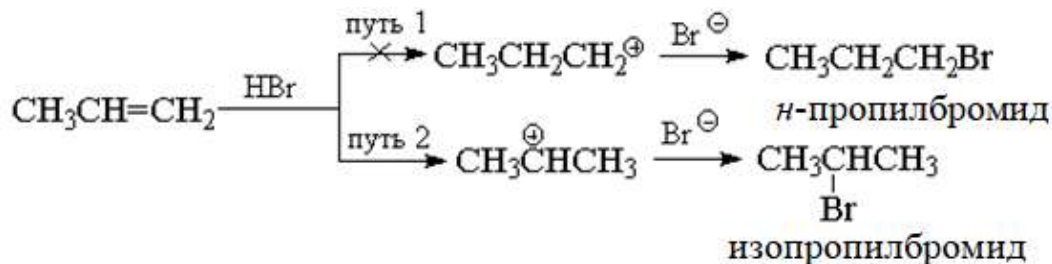


На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию vicинального дибромида (*vic*-рядом):

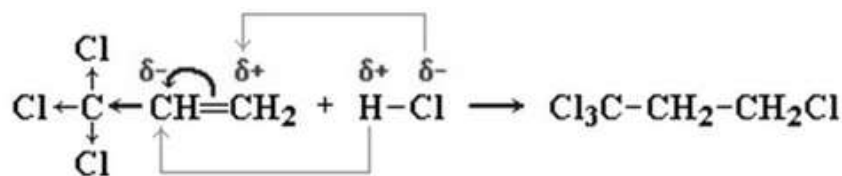


Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам *несимметричного* строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется **правилом Марковникова**:

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (то есть атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода):



Если заместитель электроноакцепторный (циано-, нитро-, сульфо-, карбокси-, карбонильная и т.д.), то присоединение протекает **против правила Марковникова**:

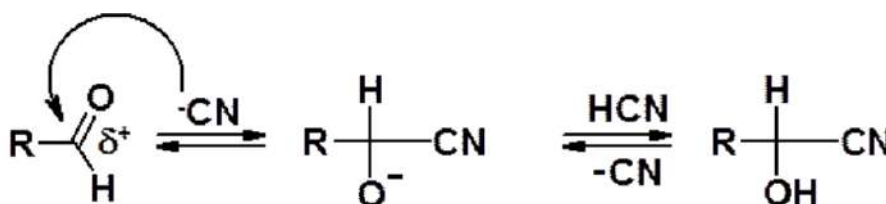


-I-эффект группы CCl_3

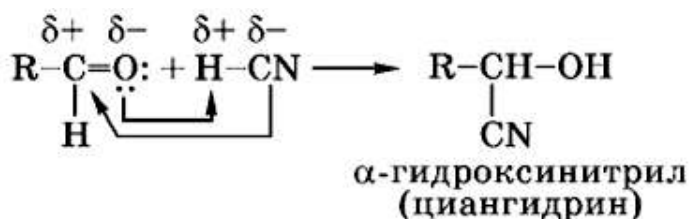
Все сказанное относится к реакциям электрофильного присоединения. Присоединение HBr к алкенам, в зависимости от условий, может протекать как по механизму *электрофильного* присоединения, так и *радикальным* присоединением.

Нуклеофильное присоединение

В общем виде механизм реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$ можно представить следующим образом: первоначально происходит атака и последующее присоединение нуклеофильной частицы к карбонильному атому углерода, что вызывает разрыв π -связи карбонильной группы, затем протон мигрирует к отрицательно поляризованному атому кислорода и образуется конечный продукт реакции:



Реакция образования циангидринов имеет важное синтетическое значение, так как позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода:



12.7. Радикальное присоединение A_R

Реакции свободно-радикального присоединения характерны для алкенов, которые всегда вступают в них вместо реакций электрофильного присоединения в присутствии источника свободных радикалов.

Механизм реакции радикального присоединения включает в себя следующие стадии:

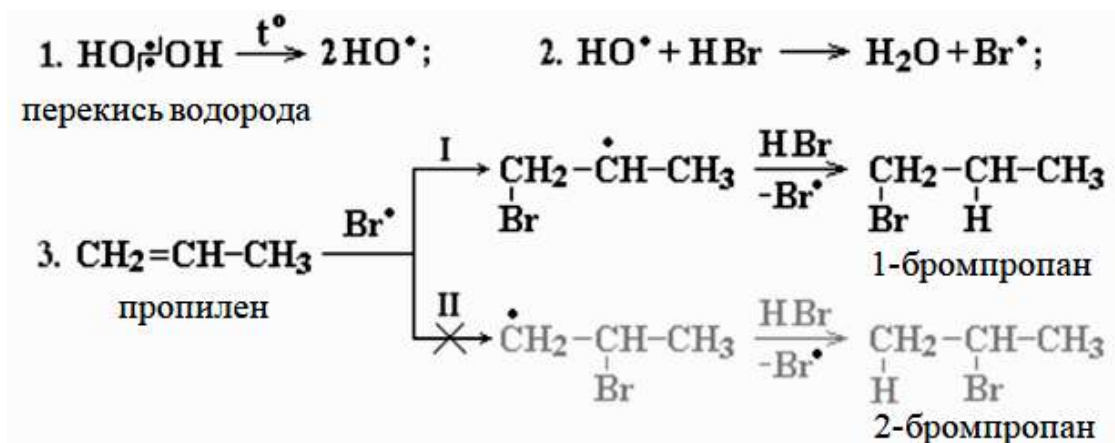
1. Первая стадия – *инициирование цепи*. Она может начаться спонтанно, фотохимически, электрохимически, посредством нагревания или путём химического инициирования.

2. Вторая стадия – *развитие цепи*. На этой стадии радикалы реагируют с молекулами, образуя продукты реакции и новые радикалы.

3. Третья стадия – *обрыв цепи* или рекомбинация свободных радикалов.

Реакции радикального замещения ускоряются в условиях генерирования свободных радикалов и замедляются в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы.

Радикальное присоединение идет против правила Марковникова (*эффект Караша*). Вызвано это повышенной стабильностью третичных, аллильных и некоторых других радикалов, образующихся при присоединении атакующего радикала в определённую позицию в молекуле.



Реакция идет в направлении I через образование более стабильного вторичного радикала.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют механизмом реакции?
2. Дайте определение реакционной способности.
3. В чем отличие субстрата от реагента?
4. Какую частицу называют электрофилом? нуклеофилом?
5. Дайте определение гомолитического и гетеролитического разрывов связи.
6. Перечислите основные типы органических реакций.
7. Какие факторы определяют реакционную способность?
8. Рассмотрите основные механизмы органических реакций, на каждый механизм приведите пример реакции.

13. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

13.1. Спирты

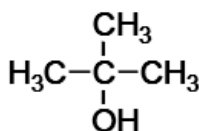
Спиртами называются соединения общей формулы $R-OH$, где R – любая алкильная или замещенная алкильная группа. Эта группа может быть первичной, вторичной или третичной; она может быть ациклической, циклической, содержать кратную связь, атом галогена или ароматическое кольцо. Атомность спиртов определяется количеством групп OH .

Например:



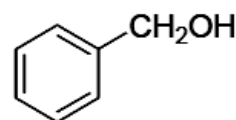
этанол

(одноатомный спирт)

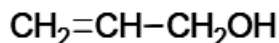


2-метилпропанол-2

(*tert*-бутиловый спирт)

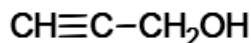


бензиловый спирт



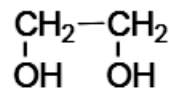
пропен-2-ол-1

(аллиловый спирт)



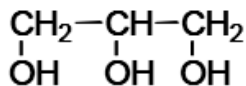
пропин-2-ол-1

(пропаргиловый спирт)



этандиол-1,2

(этиленгликоль,
двухатомный спирт)



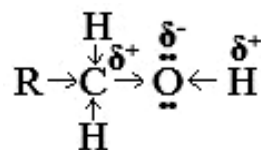
пропантриол-1,2,3 (глицерин, трехатомный спирт)

13.1.1. Электронное строение предельных одноатомных спиртов

Свойства спиртов определяются строением гидроксильной группы, характером ее химических связей, строением углеводородных радикалов и их взаимным влиянием.

Связи $O-H$ и $C-O$ – полярные ковалентные. Это следует из различий в электроотрицательности кислорода (3,5), водорода (2,1) и углерода (2,4). Электронная плотность обеих связей смещена к более электроотрицательному

атому кислорода, поэтому атом «О» имеет частичный отрицательный заряд δ^- , а атомы «С» и «Н» – частичный δ^+ :



Полярность связи $\text{O}-\text{H}$ больше полярности связи $\text{C}-\text{O}$ вследствие большей разницы электроотрицательностей кислорода и водорода. Однако полярность в этой связи недостаточна для диссоциации ее с образованием ионов H^+ , поэтому спирты являются **неэлектролитами**.

Атому кислорода в спиртах свойственна sp^3 -гибридизация. В образовании его связей с атомами С и Н участвуют две $2sp^3$ -атомные орбитали, валентный угол $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ близок к тетраэдрическому (около 108°). Каждая из двух других $2sp^3$ -орбиталей кислорода занята неподеленной парой электронов:

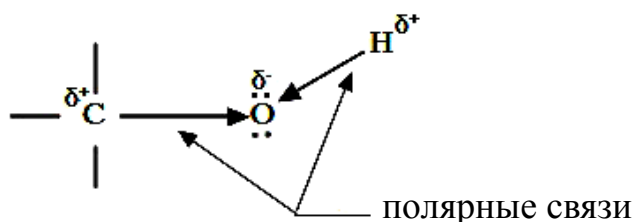


Подвижность атома водорода в гидроксильной группе спирта несколько меньше, чем в воде. Более «кислым» в ряду одноатомных предельных спиртов будет метиловый (метанол).

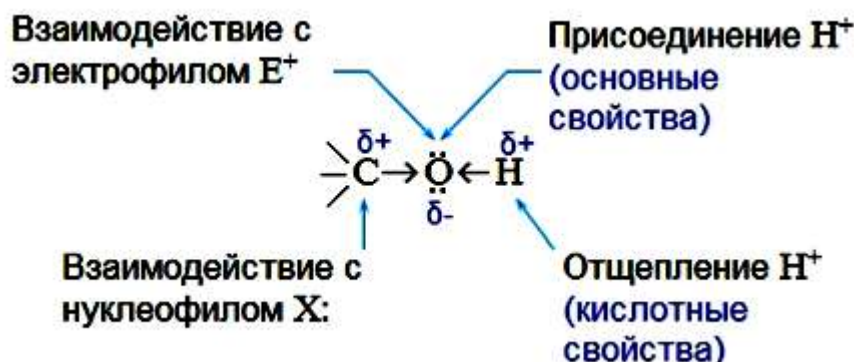
Радикалы в молекуле спирта также играют определенную роль в проявлении кислотных свойств. Обычно углеводородные радикалы понижают кислотные свойства.

13.1.2. Химические свойства предельных одноатомных спиртов

Химические свойства спиртов ROH определяются наличием полярных связей $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$, и неподеленных электронных пар на атоме кислорода. В химических реакциях спиртов возможно разрушение одной из двух связей: $\text{C}-\text{OH}$ (с отщеплением гидроксильной группы) $\text{O}-\text{H}$ (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H , или реакция элиминирования, когда образуется двойная связь.



Полярный характер связей $C-O$ и $O-H$ способствует гетеролитическому их разрыву и протеканию реакций по ионному механизму. При разрыве связи $O-H$ с отщеплением протона (H^+) проявляются кислотные свойства гидроксисоединения, а при разрыве связи $C-O$ – свойства основания и нуклеофильного реагента.



С разрывом связи $O-H$ идут реакции **окисления**, а по связи $C-O$ – **восстановления**.

Различают два основных типа реакций спиртов с участием функциональной группы $-OH$:

1) Реакции с разрывом связи $O-H$:

- а) взаимодействие спиртов со щелочными металлами с образованием алкоголятов;
- б) реакции спиртов с органическими и минеральными кислотами с образованием сложных эфиров;
- в) окисление спиртов под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений.

Реакционная способность спиртов в реакциях по связи $O-H$:

$CH_3OH > \text{первичные} > \text{вторичные} > \text{третичные}$

2) Реакции сопровождающиеся разрывом связи $C-O$:

- а) каталитическая дегидратация с образованием алкенов (внутри-молекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация);
- б) замещение группы $-OH$ галогеном, например, при действии галогеноводородов с образованием алкилгалогенидов.

Реакционная способность спиртов в реакциях по связи $C-O$:

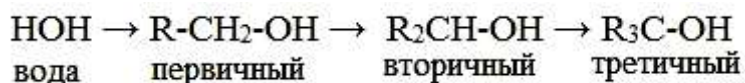
$\text{третичные} > \text{вторичные} > \text{первичные} > CH_3OH$

Спирты – амфотерные соединения!

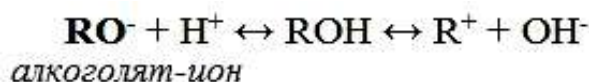
Реакции замещения

Кисотно-основные свойства

Кислотные свойства уменьшаются в ряду, а основные возрастают:



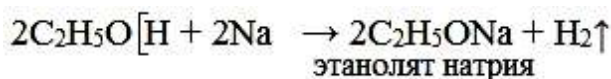
Кислотные свойства



1. Взаимодействие со щелочными и щелочноземельными металлами (Li, Na, K, Ca, Ba, Sr).

Реакции с разрывом связи O-H

При действии на спирты активных металлов в безводной среде атом водорода гидроксильной группы замещается на металл:



Образующиеся соединения (соли спиртов) называются алкоголятами – производные метилового спирта – метилатами, производные этилового спирта – этилатами.

Алкоголяты химически не стабильны и при действии воды они полностью гидролизуются с образованием исходного спирта и щелочи:



Эта реакция показывает, что спирты по сравнению с водой являются более слабыми кислотами (сильная кислота вытесняет слабую). При взаимодействии с растворами щелочей спирты не образуют алкоголяты.

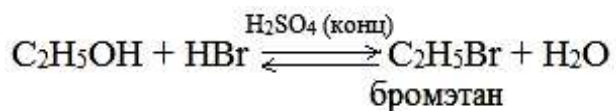
Спирты не взаимодействуют с водными растворами щелочей.

Основные свойства

2. Взаимодействие с галогеноводородными кислотами.

Реакции с разрывом связи C-O

Замещение гидроксила OH на галоген происходит в реакции спиртов с галогеноводородами в присутствии катализатора – сильной минеральной кислоты (например, конц. H₂SO₄). При этом спирты проявляют свойства слабых оснований:



3. Реакции этерификации

Реакции с разрывом связи *O-H*

Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).

Отличительной особенностью этой реакции является то, что атом *H* отщепляется от спирта, а группа *OH* – от кислоты:



Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным.

4. Реакции отщепления

1) Дегидратация (отщепление воды)

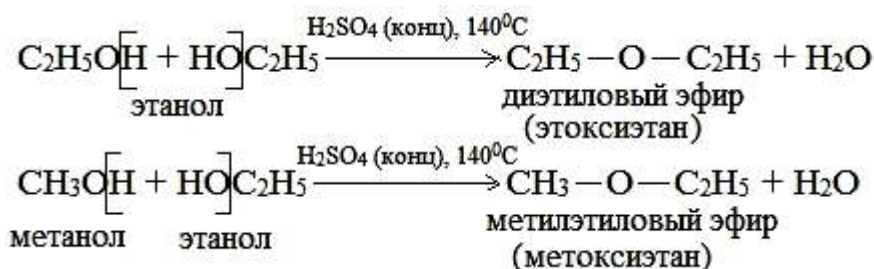
Реакции с разрывом связи *C-O*

При действии на спирты водоотнимающих реагентов, например, концентрированной серной кислоты, происходит отщепление воды – дегидратация.

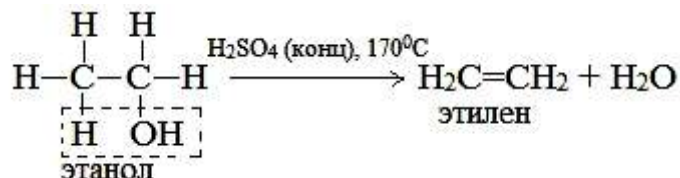
Она может протекать по двум направлениям: с участием одной молекулы спирта (**внутримолекулярная дегидратация**, приводящая к образованию **алкенов**) или с участием двух молекул спирта (**межмолекулярная дегидратация**, приводящая к получению **простых эфиров**).

При переходе от первичных спиртов к третичным увеличивается склонность к отщеплению воды и образованию алкенов и уменьшается способность образовывать простые эфиры.

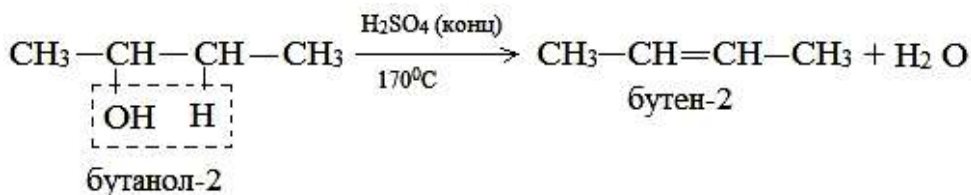
а) *Межмолекулярная дегидратация* спиртов с образованием **простых эфиров** *R-O-R'*. Эти реакции могут протекать с участием одного спирта или смеси двух и более спиртов:



б) *Внутримолекулярная дегидратация* спиртов с образованием **алкенов**. Протекает при более высокой температуре. В отличие от межмолекулярной дегидратации в процессе этих реакций происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта:



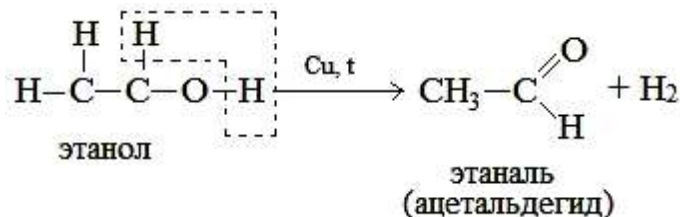
Первый член гомологического ряда алканолов – метанол CH_3OH – не вступает в реакции внутримолекулярной дегидратации. Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева:



2) Дегидрирование

Реакции с разрывом связей *O-H* и *C-H*

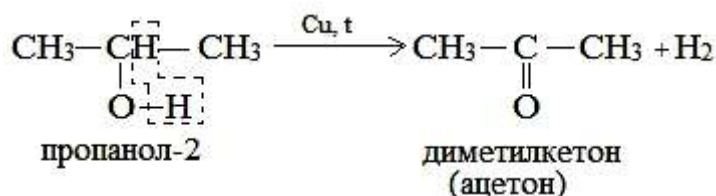
а) При дегидрировании первичных спиртов образуются **альдегиды**:



Реакция происходит при пропускании нагретых до 300°C паров спирта без доступа воздуха над металлическими катализаторами (Cu или металлы платиновой группы – Pd, Pt, Ni).

В организме человека этот процесс происходит под действием (алкогольдегидрогеназы).

б) При дегидрировании вторичных спиртов образуются **кетоны**:



Третичные спирты не подвергаются дегидрированию.

5. Реакции окисления

1) Горение (полное окисление)

Спирты горят на воздухе с выделением большого количества тепла. С увеличением массы углеводородного радикала – пламя становится всё более коптящим.

При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла:



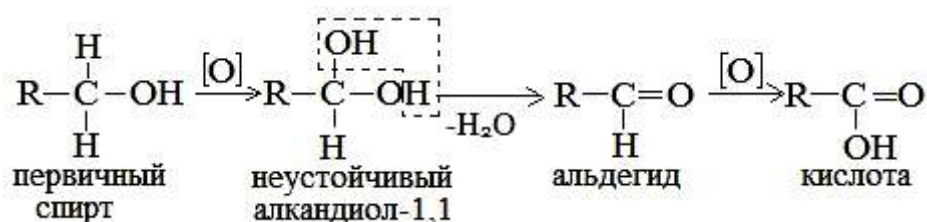
2) Неполное окисление

1) В присутствии окислителей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 спирты окисляются до карбонильных соединений:

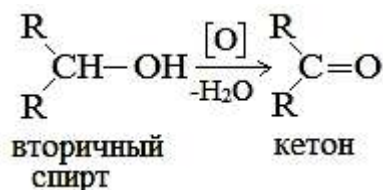
Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду:

первичные > вторичные > третичные

Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



13.1.3. Качественные реакции на спирты

1. Окисление спиртов дихроматом ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или перманганатом (KMnO_4)

Качественная реакция на первичные и вторичные спирты!

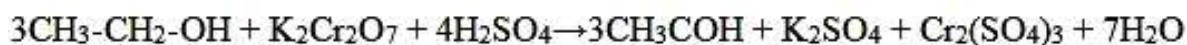
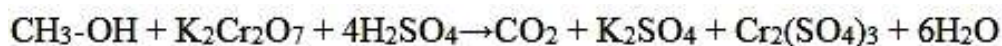
В кислой среде

Окисление $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

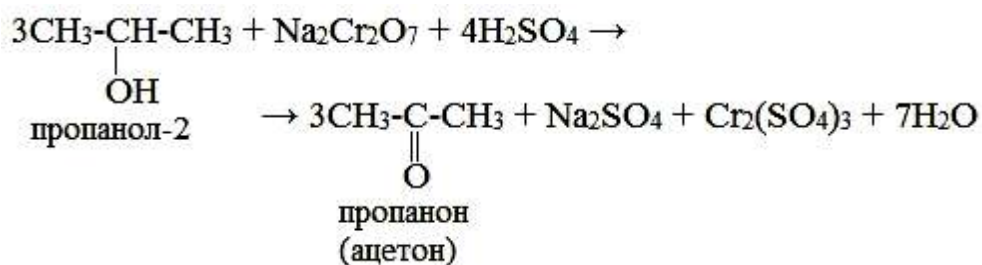
Для *первичных* и *вторичных* одноатомных спиртов качественной реакцией является взаимодействие их с раствором дихромата натрия. Для повышения скорости реакции ее проводят при нагревании, для создания кислой среды добавляют серную кислоту.

Первичные спирты окисляются дихроматом натрия до **альдегидов**.

Растворы дихроматов имеют оранжевый цвет и содержат хром в степени окисления +6. В кислой среде они переходят в растворы солей хрома в степени окисления +3 и приобретают зеленый цвет.



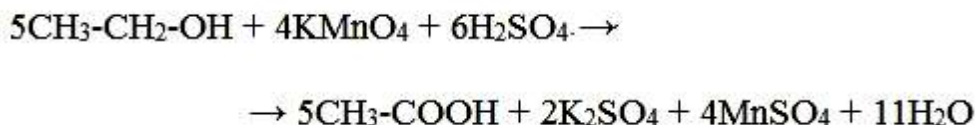
На изменении цвета соединений хрома также основана работа алкотестеров, когда пары спирта, содержащиеся в выдыхаемом водителем воздухе, восстанавливают дихромат в стеклянной трубочке. *Вторичные спирты* окисляются дихроматом натрия до **кетонов**.



Третичные спирты в реакции с дихроматами не вступают.

Окисление KMnO_4

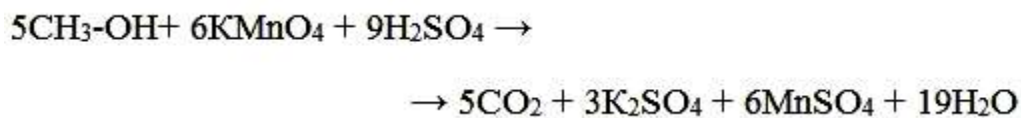
Так как перманганат калия в кислой среде более сильный окислитель, чем дихромат, то окисление спирта не останавливается на стадии альдегида и продолжается дальше до карбоновой кислоты.



Раствор перманганата калия содержит марганец в степени окисления +7 и имеет розово-фиолетовый цвет. Если спирт взять в достаточном количестве, то произойдет обесцвечивание раствора. В кислой среде марганец перейдет в степень окисления +2.

Также как и дихроматом натрия, перманганатом калия *вторичные* спирты могут окисляться до **кетонов**. Далее возможна деструкция, то есть разрушение органической молекулы и получение смеси веществ, которые не имеют практического применения.

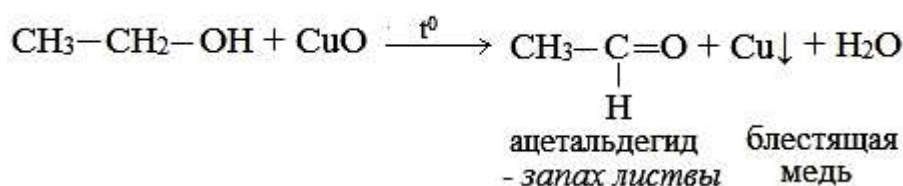
В жёстких условиях с перманганатом калия *третичные* спирты окисляются с расщеплением связей C-C и образованием смеси веществ. Метиловый спирт окисляется перманганатом калия до углекислого газа.



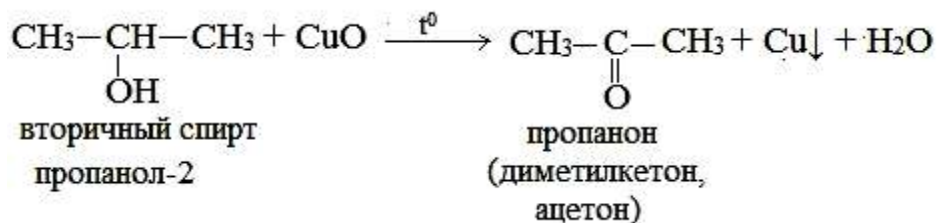
2. Окисление спиртов оксидом меди (II)

Качественная реакция на первичные спирты!

Первичные спирты окисляются оксидом меди (II) до **альдегидов**.

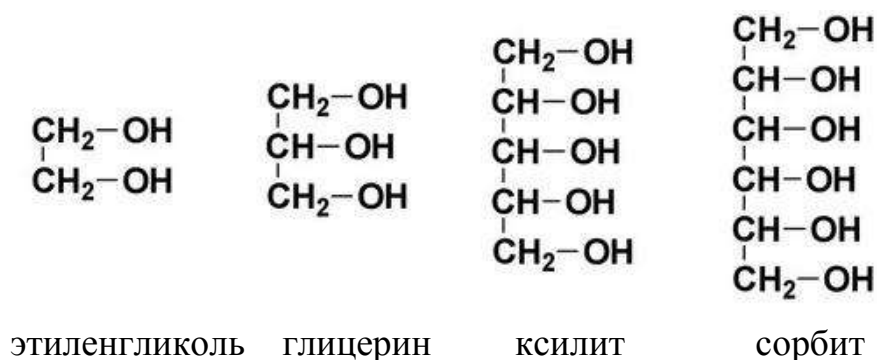


Вторичные спирты окисляются оксидом меди (II) до **кетонов**.



Третичные спирты оксидом меди (II) не окисляются.

13.2. Многоатомные спирты



13.2.1. Химические свойства многоатомных спиртов

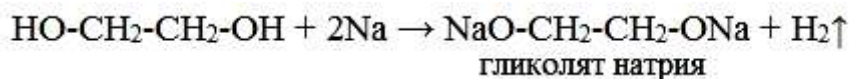
Многоатомные спирты по **химическим свойствам** сходны с одноатомными спиртами. Однако в химических свойствах многоатомных спиртов есть особенности, обусловленные присутствием в молекуле двух и более гидроксильных групп.

Если в многоатомных спиртах *ОН*-группы находятся при соседних атомах углерода, то вследствие взаимного влияния этих групп (*–I*-эффект одной *ОН*-группы по отношению к другой), разрыв связи *О–Н* происходит легче, чем в одноатомных спиртах.

Кислотные свойства

1. С щелочными металлами

Многоатомные спирты с *ОН*-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т.п.) вследствие взаимного влияния атомов (*–I*-эффект *ОН*-групп) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Они образуют соли не только в реакциях с активными металлами, но и под действием их гидроксидов.

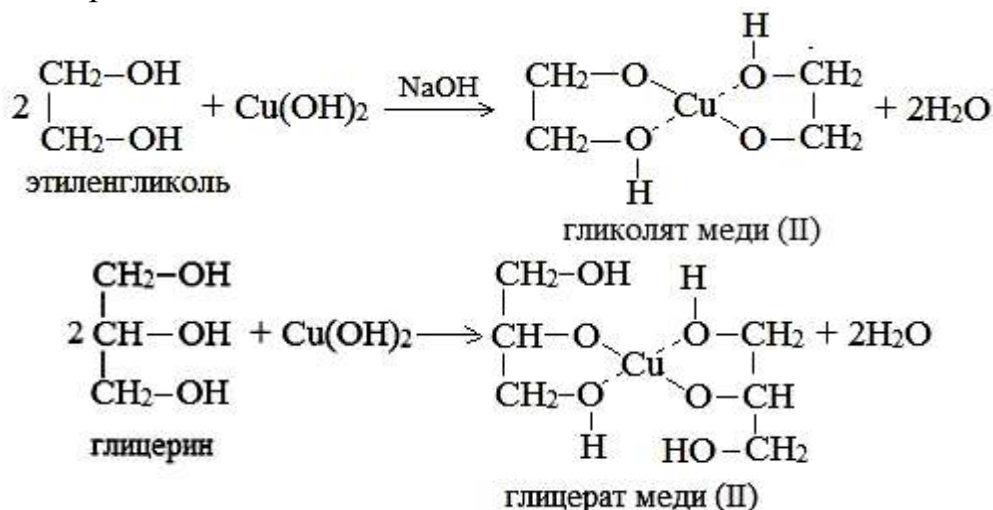


2. С гидроксидом меди (II) – качественная реакция!

Наличие нескольких *ОН*-групп в молекулах многоатомных спиртов обуславливает увеличение подвижности и способности к замещению гидроксильных атомов водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Поэтому, в отличие от алканолов, многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов (например, с гидроксидом меди (II)).

Продуктами этих реакций являются комплексные («хелатные») соединения, в молекулах которых атом тяжелого металла образует как обычные ковалентные связи $Me-O$ за счет замещения атомов водорода *ОН*-групп, так и донорно-акцепторные связи $Me \leftarrow O$ за счет неподеленных пар атомов кислорода других *ОН*-групп.

При взаимодействии многоатомного спирта с гидроксидом меди (II) в щелочной среде образуется **темно-синий раствор** (гликолят меди и глицерат меди). Эта реакция является **качественной реакцией** на многоатомные спирты.

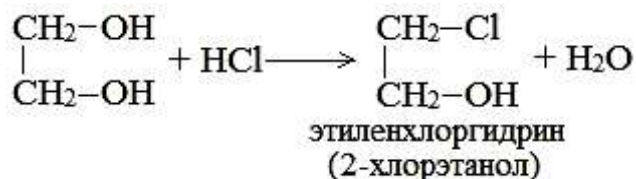


По аналогии с алкоголями соли двухатомных спиртов называются **гликолями**, а трехатомных – **глицератами**. Многоатомные спирты с несоседними *ОН*-группами подобны по свойствам одноатомным спиртам (не проявляется взаимное влияние групп *ОН*).

Основные свойства

1. С галогеноводородными кислотами

При взаимодействии этиленгликоля с галогеноводородами (HCl, HBr) одна гидроксильная группа замещается на галоген:



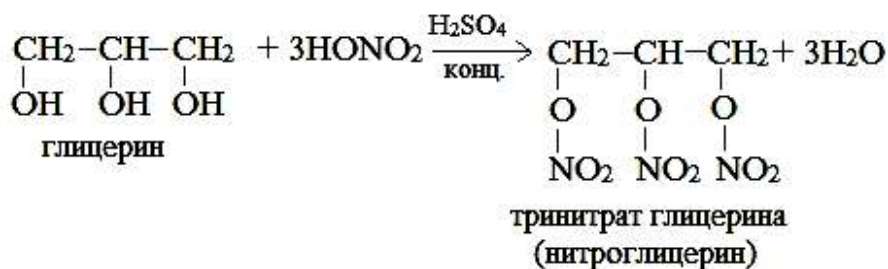
Замещение второй гидроксигруппы этиленгликоля происходит труднее (под действием PCl_5 или $SOCl_2$ – замещение происходит легче).

2. Реакция этерификации (с органическими и неорганическими кислотами)

Многоатомные спирты взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров.

С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры – жиры и масла.

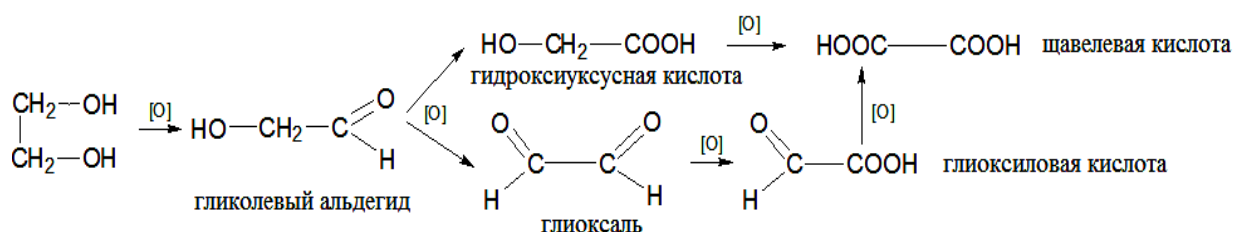
При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты образуется нитроглицерин (тринитрат глицерина):



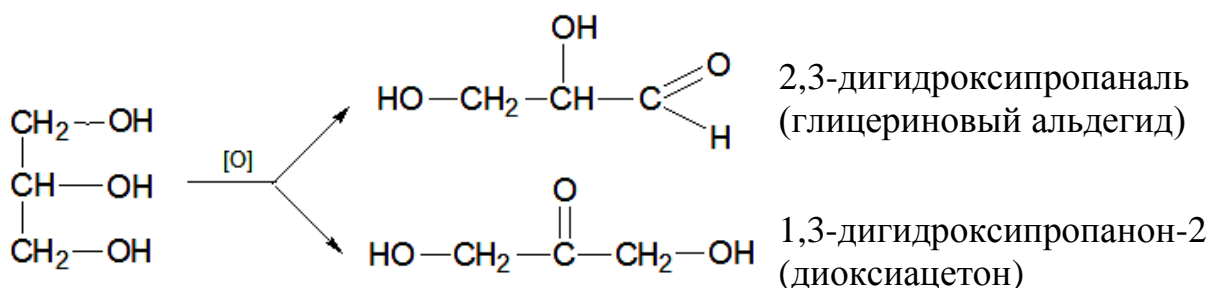
Тринитрат глицерина (тривиальное название – нитроглицерин) – тяжелая маслянистая жидкость, известное взрывчатое вещество (взрывается от легкого сотрясения и нагревания). И одновременно лекарственный препарат (спиртовые растворы его не взрываются): 1% спиртовой раствор нитроглицерина применяется в медицине в качестве средства расширяющего сосуды сердца.

3. Окисление

При **окислении этиленгликоля** вначале получается гликолевый альдегид, далее глиоксаль, который при дальнейшем окислении переходит в дикарбоновую кислоту:



При **окислении глицерина** образуется смесь соответствующего альдегида и кетона:



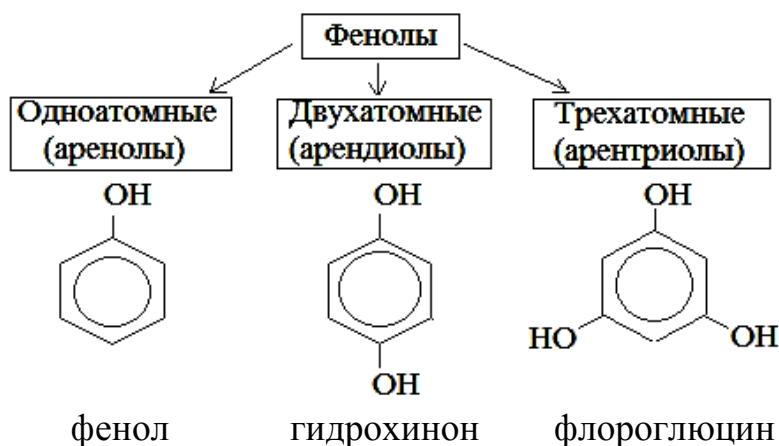
13.3. Фенолы

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно соединенных с бензольным кольцом.

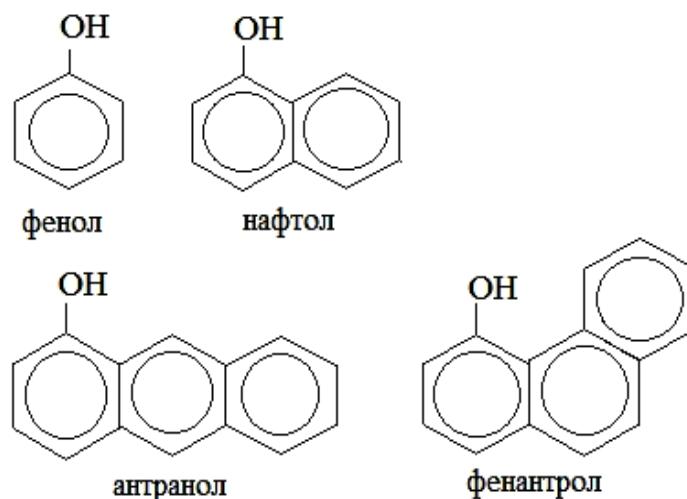
Простейшим и наиболее известным представителем этого класса соединений является **фенол**. Радикал фенола $\bullet\text{C}_6\text{H}_5$ называется **фенил**.

Классификация фенолов

В зависимости от числа *ОН*-групп в молекуле различают одно-, двух-, трехатомные фенолы.

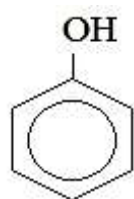


В соответствии с количеством конденсированных ароматических циклов в молекуле различают сами фенолы (одно ароматическое ядро – производные бензола), нафтолы (2 конденсированных ядра – производные нафталина), антранолы (3 конденсированных ядра – производные антрацена) и фенантролы.



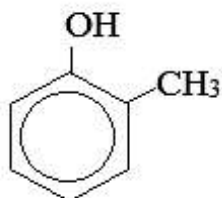
Для фенолов широко используют тривиальные названия, сложившиеся исторически: фенол, гидрохинон, резорцин и др. В названиях замещенных моноядерных фенолов используются также приставки *орто*-, *мета*- и *пара*-, употребляемые в номенклатуре ароматических соединений.

Простейшие одноатомные фенолы

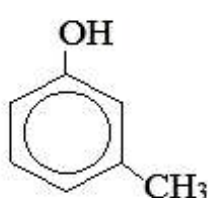


(C_6H_5OH) - фенол (гидроксibenзол)

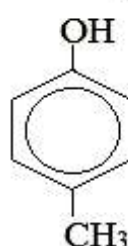
$C_6H_4(CH_3)OH$ - крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы)



о-крезол
(2-метилфенол,
1-гидрокси-
2-метилбензол)



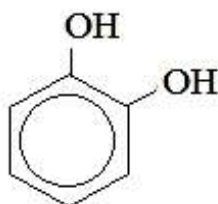
м-крезол
(3-метилфенол,
1-гидрокси-
3-метилбензол)



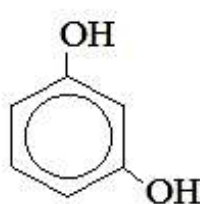
п-крезол
(4-метилфенол,
1-гидрокси-
4-метилбензол)

Простейшие двухатомные фенолы

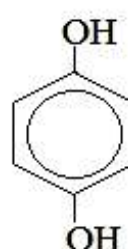
$C_6H_4(OH)_2$ - дигидроксibenзолы



пирокатехин
(1,2-дигидрокси-
бензол)



резорцин
(1,3-дигидрокси-
бензол)

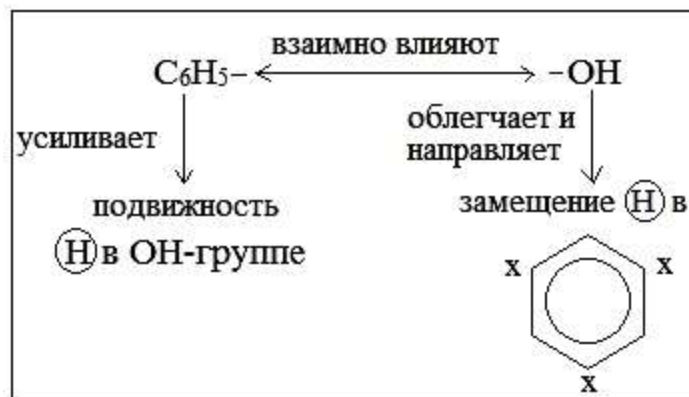


гидрохинон
(1,4-дигидрокси-
бензол)

13.3.1. Электронное строение молекулы фенола

Фенолы представляют собой полярные соединения. Бензольное ядро и *ОН*-группа, объединенные в молекуле фенола, влияют друг на друга, существенно повышая реакционную способность друг друга. Гидроксильная группа $-OH$ является заместителем I рода, то есть она способствует повышению электронной плотности в бензольном кольце в *орто*- и *пара*-положениях.

Фенильная группа C_6H_5 – и гидроксил –OH взаимно влияют друг на друга

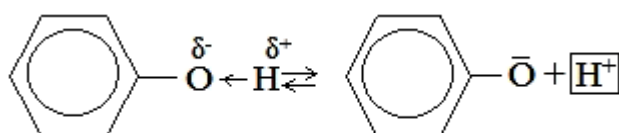


Все атомы углерода в бензольном кольце находятся в sp^2 -гибридизации. В молекуле фенола атом кислорода также находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует σ -связь с атомом углерода бензольного кольца.

А его неподеленная электронная пара находится на негибридизированной p -орбитали, расположенной перпендикулярно циклу. Электроны неподеленной пары атома кислорода вступают в сопряжение с π -системой бензольного кольца и образуют прочную связь $C-O$, которая не склонна к разрыву в химических реакциях.

В бензольном кольце нарушается симметричность электронного облака. В *орто*- и *пара*-положениях появляется частичный отрицательный заряд. На атоме водорода появляется частичный положительный заряд, что делает его более подвижным по сравнению с атомом водорода в группе –OH спиртов, а само вещество фенол приобретает кислотные свойства.

Фенол более сильная кислота, чем вода и спирты.



Одной из основных функций фенольных соединений является защита клеток от негативного влияния факторов среды. Являясь сильными акцепторами, фенольные соединения проявляют *антиоксидантное действие*: связывают ионы тяжелых металлов в устойчивые комплексы, лишая их каталитического действия; служат акцепторами образующихся при аутооксидации свободных радикалов и поэтому способны гасить свободнорадикальные цепи; хинонные формы фенолов особенно энергично взаимодействуют с белками, могут вызывать их дубление. Антирадикальная активность фенольных соединений, их способность тормозить свободнорадикальные реакции играет важную роль в антимутагенном эффекте, уменьшая опасность образования наследственных нарушений.

13.3.2. Химические свойства фенолов

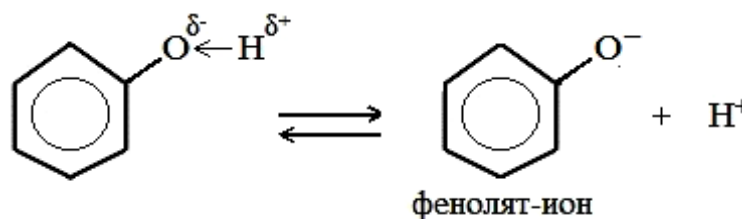
Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца.

I. Реакции с участием гидроксильной группы

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, так как за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи $O-H$ увеличивается.

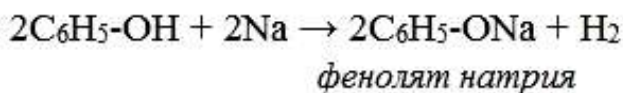
Кислотные свойства

Фенолы в водных растворах диссоциируются по кислотному типу: на фенолят-ионы и ионы водорода:

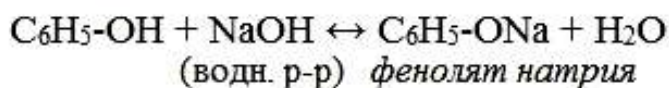


Фенол диссоциирует обратимо, это слабая кислота. Однако его силы кислотных свойств достаточно, чтобы изменять окраску индикатора, имеющего в нейтральной среде фиолетовый цвет. В растворе фенола лакмус краснеет.

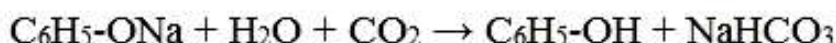
1) Взаимодействие с активными металлами с образованием фенолятов (сходство со спиртами)



2) Взаимодействие со щелочами с образованием фенолятов (отличие от спиртов)

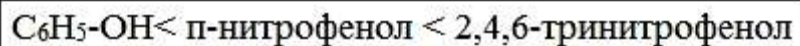


Образующиеся в результате реакций феноляты легко разлагаются при действии кислот. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет фенол из фенолятов. Следовательно, **феноляты** – соли слабой карболовой кислоты, разлагаются угольной кислотой:



По кислотным свойствам фенол превосходит этанол в 10^6 раз. При этом во столько же раз уступает уксусной кислоте. В отличие от карбоновых кислот, фенол не может вытеснить угольную кислоту из её солей.

Кислотные свойства фенола усиливаются под влиянием связанных с бензольным кольцом электроноакцепторных групп (NO_2^- , Br^-)



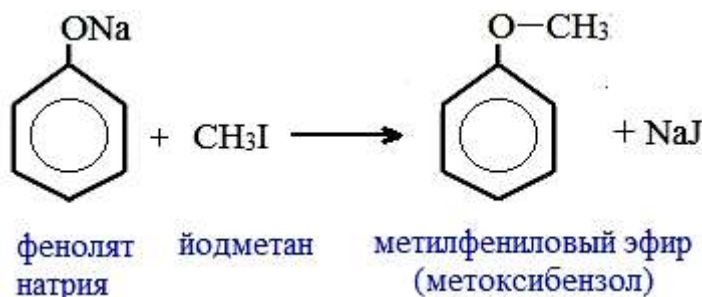
2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) сильнее угольной!

3) Образование сложных и простых эфиров

Как и спирты, фенолы могут образовывать простые и сложные эфиры. Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Сложные эфиры образуются при взаимодействии фенола с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот:

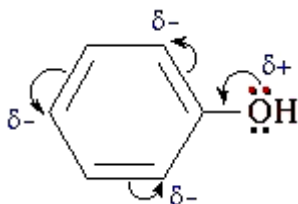


Простые эфиры образуются при взаимодействии фенолятов с алкилгалогенидами:



II. Реакции, с участием бензольного кольца

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно, в *орто*- и *пара*- положениях (+M-эффект OH-группы):

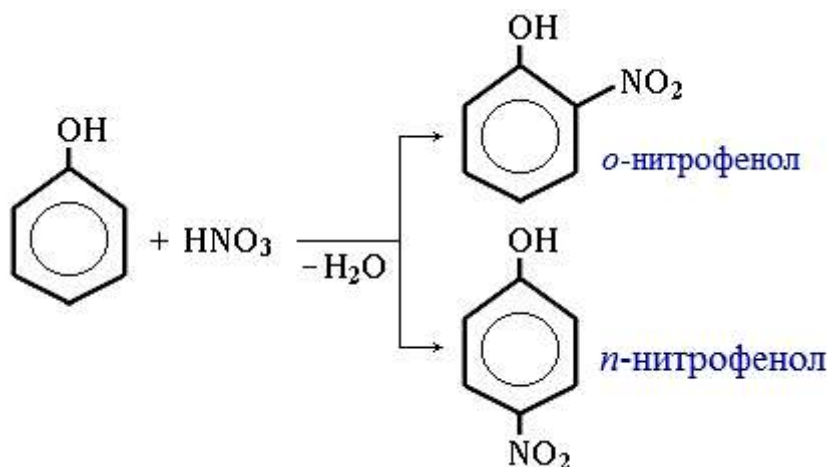


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

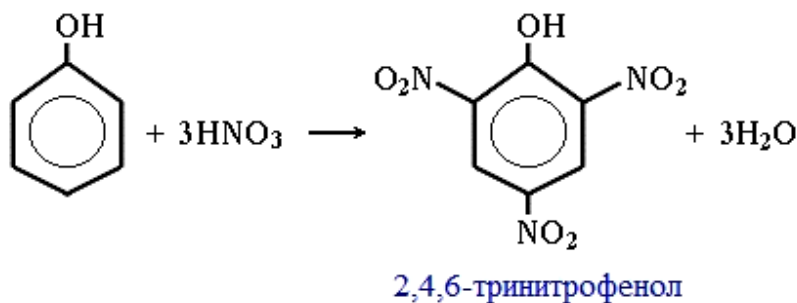
Реакции замещения

1) Нитрование

Под действием 20% азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь *орто*- и *пара*- нитрофенолов:



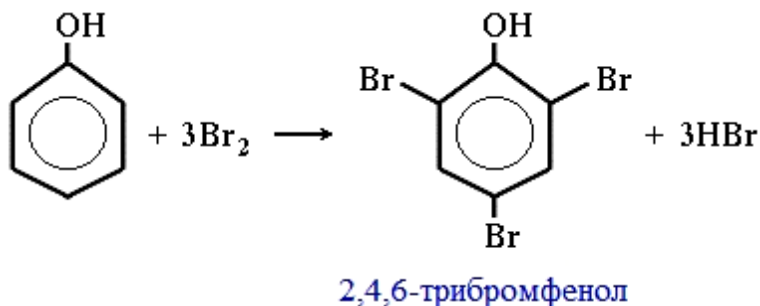
При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*):



У нее кислотные свойства выражены сильнее, чем у фенола, так как нитрогруппы оттягивают электронную плотность от бензольного кольца и делают связь *O-H* еще более полярной.

2) Галогенирование

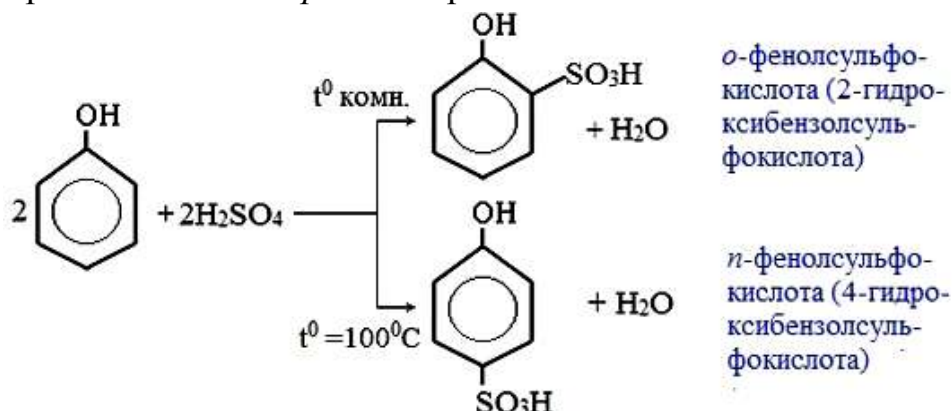
Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-tribromфенола (**качественная реакция на фенол**):



Образуется белый осадок трибромфенола.

3) Сульфирование

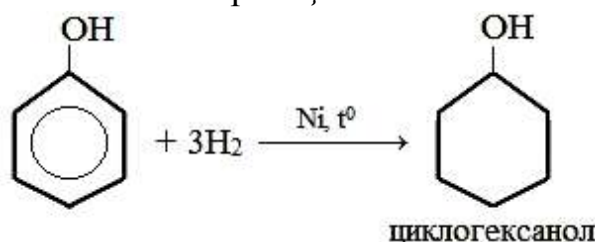
Соотношение *орто*- и *пара*-изомеров определяется температурой реакции: при комнатной температуре в основном образуется *орто*-фенолсульфокислота, при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – *пара*-изомер:



Реакции присоединения

1) Гидрирование фенола

Эта реакция идет с разрушением ароматического кольца. Продукт реакции циклический одноатомный спирт – *циклогексильный спирт* (*циклогексанол*).



2) Конденсация с альдегидами

При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция поликонденсации и образуется фенолформальдегидная смола⁷.

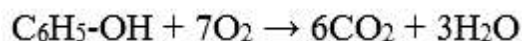
Данная реакция имеет большое практическое значение и используется при получении фенолформальдегидных смол.

III. Реакция окисления

Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет.

1) Горение (полное окисление)

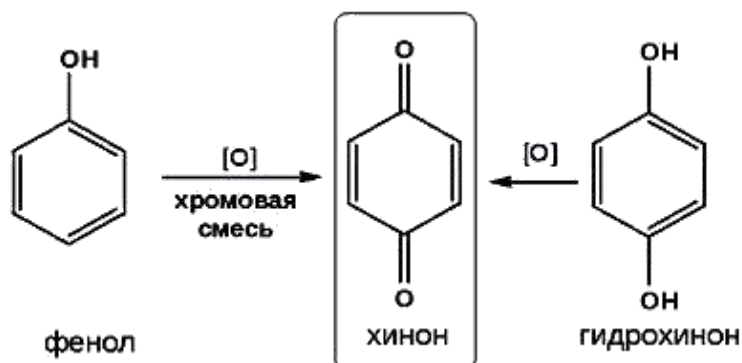
Фенолы, как и большинство органических веществ, сгорают до углекислого газа и воды.



⁷ См. раздел 14.2. Химические свойства альдегидов и кетонов. Реакции поликонденсации.

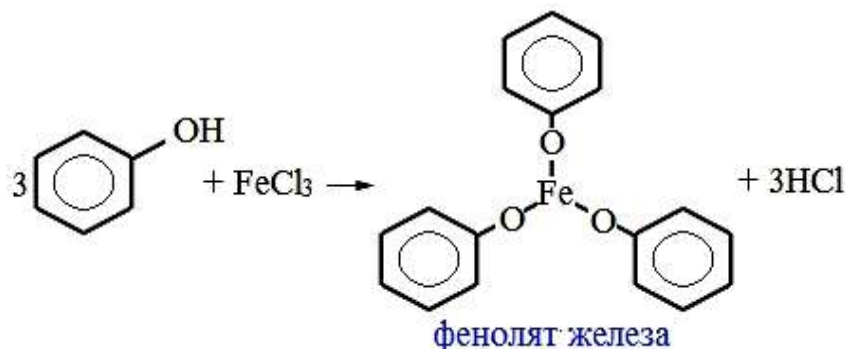
2) Окисление хромовой смесью

При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является **хинон**. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона также образуется хинон:



IV. Качественная реакция – обнаружение фенола

Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа. Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит качественной реакцией на фенол:



Для фенолов реакции по связям C-O не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Биологическая роль спиртов и фенолов

Этанол – среди низших спиртов с точки зрения физиологии представляет наибольший интерес. В организме человека этанол является естественным метаболитом и в норме присутствует в крови в очень низких концентрациях.

Этанол в организме человека метаболизируется преимущественно в печени. Под действием специального фермента алкогольдегидрогеназы этанол окисляется в ацетальдегид, который далее превращается в уксусную кислоту, который далее окисляется до углекислого газа и воды. Однако при высокой концентрации алкоголя в крови ферменты не справляются с окислением ацетальдегида до кислоты, и в организме происходит накопление ацетальдегида,

который в 10–30 раз токсичнее самого этанола, за счёт чего происходит отравление (токсикация) организма.

Этанол нарушает другие метаболические процессы: ингибирует, то есть замедляет, глюконеогенез (это является причиной гипогликемии при приёме больших доз алкоголя), ускоряет производство цитокинов, изменяет концентрацию гормонов.

Глицерин – трехатомный спирт является основой более чем половины природных жиров (липидов), которые представляют собой его сложные эфиры с жирными кислотами и являются источниками энергии для организма. Также глицерин участвует в глюконеогенезе – процессе образования глюкозы в печени. При этом глицерин под действием ферментов превращается в глицеральдегид-3-фосфат, который далее попадает в метаболический путь глюконеогенеза.

Многие спирты являются участниками важных биохимических процессов, происходящих в живом организме.

Для человека **фенольные соединения** рассматривают в качестве витаминов Р-группы. Они могут прямо присоединяться к липопротеинам низкой плотности (LDL), циркулирующим в нашей крови, и предотвращать их окисление. Фенольные соединения также защищают от эпидемических, сердечно-сосудистых, онкологических заболеваний, старческого слабоумия.

Протеиногенная аминокислота тирозин является структурным производным фенола и может быть рассмотрена как *пара*-замещённый фенол или α -замещённый *пара*-крезол. В природе распространены и другие фенольные соединения, в том числе полифенолы. В свободном виде фенол встречается у некоторых микроорганизмов и находится в равновесии с тирозином.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте классы спиртов и фенолов.
2. Электронное строение предельных спиртов и фенолов.
3. Изменение кислотных свойств оксисоединений в зависимости от строения соединения.
4. Химические свойства предельных спиртов и фенолов.
5. Сходства и различия в химическом поведении спиртов и фенолов.
6. Качественные реакции на спирты и фенолы.
7. Многоатомные спирты.
8. Классификация фенолов.
9. Биологическая роль спиртов и фенолов.

14. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

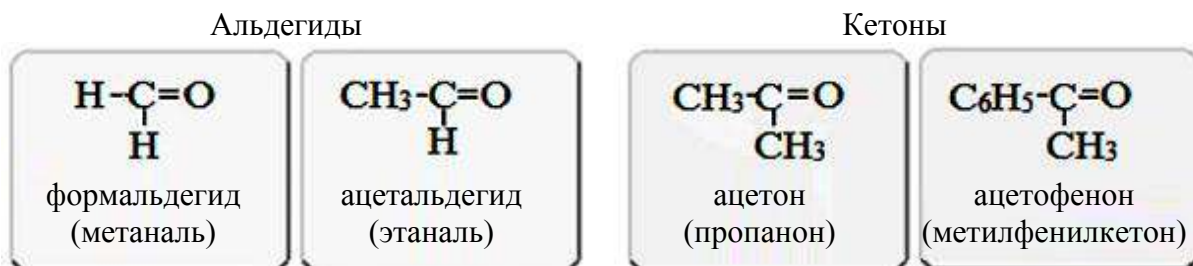
Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным органическим соединениям. **Карбонильные соединения (оксосоединения)** – органические вещества, в молекулах которых имеется карбонильная группа (карбонил).

Общая формула предельных альдегидов и кетонов $C_nH_{2n}O$.

Альдегиды – это органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу, связанную с углеводородным радикалом и водородом.

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

Примеры:



Если в молекулах альдегидов или кетонов содержатся две карбонильные группы, то такие соединения являются диальдегидами или diketонами соответственно.

Например, диальдегидом является глиоксаль, а diketоном – диацетил:

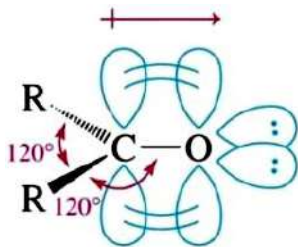


14.1. Строение карбонильной группы

Свойства альдегидов и кетонов определяются **строением карбонильной группы** $>C=O$. Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе

находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углерод своими sp^2 -гибридными орбиталями образует три σ -связи (одна из них – связь C–O), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу.

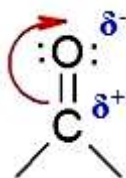
Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи C–O, две другие содержат неподеленные электронные пары.



π -Связь C–O, образованная перекрыванием негибридизированной p -орбитали атома углерода и p -орбитали атома кислорода, располагается перпендикулярно этой плоскости и легко смещается к более электроотрицательному атому кислорода

Атом углерода в карбонильной группе связан с атомом кислорода двойной связью C=O (одна σ -связь и одна π -связь).

Связь C=O сильно поляризована. Электроны кратной связи C=O, особенно более подвижные π -электроны, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда (δ^-). Карбонильный углерод приобретает при этом частичный положительный заряд (δ^+).



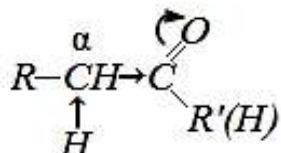
Таким образом, группа $>C=O$ сильно поляризована, что обуславливает большую реакционную способность органических соединений, содержащих карбонильную группу. Углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород электрофильными, в том числе H^+ . Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы.

14.2. Химические свойства альдегидов и кетонов

Химические свойства альдегидов и кетонов определяются тем, что в состав их молекул входит карбонильная группа с полярной двойной связью $>C=O$.

1. Высокая полярность связи $C=O$ вызывает на карбонильном атоме углерода значительный дефицит электронной плотности ($C^{\delta+}$), и по этому атому углерода возможна нуклеофильная атака. При этом, взаимодействие с нуклеофилами приводит к разрыву π -связи и образованию более прочной σ -связи.

2. Высокая полярность связи $C=O$ вызывает на атоме углерода, соседнем с карбонильной группой (α -углеродном атоме), повышенную полярность связи $C-H$ α -углеродного атома. Это характеризует данные соединения как CH -кислоты.



Для альдегидов и кетонов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму нуклеофильного присоединения (A_N). Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:

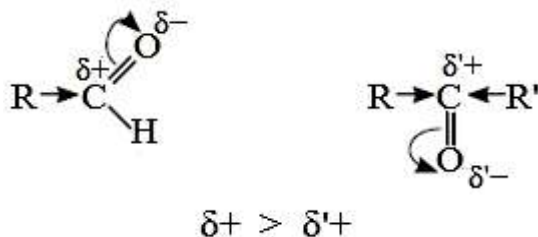


Самый активный из альдегидов – формальдегид H_2CO .

Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов

При сравнении реакционной способности альдегидов и кетонов необходимо учесть 2 фактора: **электронный** и **пространственный**. Альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны. Кетоны реагируют обычно в более жестких условиях, чем альдегиды, а в некоторые реакции даже и не вступают.

Электронный фактор связан с величиной положительного заряда на карбонильном атоме углерода и влиянием на него электронодонорных эффектов заместителей R и R' . В молекулах кетонов на карбонильный атом углерода действуют индуктивные эффекты двух углеводородных радикалов R и R' , а в молекулах альдегидов одного радикала R , поэтому в случае кетонов величина положительного заряда на этом атоме меньше.



Следовательно, взаимодействие кетонов с нуклеофилами протекает труднее.

Пространственный фактор связан с доступностью реакционного центра ($C^{\delta+}$) для нуклеофильной атаки, а это зависит от размеров заместителей R и R' . В молекулах альдегидов (содержат один радикал R) карбонильный атом углерода оказывается более доступен по сравнению с кетонами, поэтому нуклеофильные реакции для альдегидов протекают легче, чем для кетонов.

Реакционная способность карбонильных соединений определяется величиной частичного положительного заряда $\delta+$ на атоме углерода в карбонильной группе. Чем этот заряд больше, тем выше химическая активность карбонильного соединения.

1. Углеводородные радикалы у группы $C=O$ увеличивают пространственные препятствия присоединению к карбонильному атому углерода новых атомов или атомных групп.

2. Углеводородные радикалы за счет $+I$ -эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

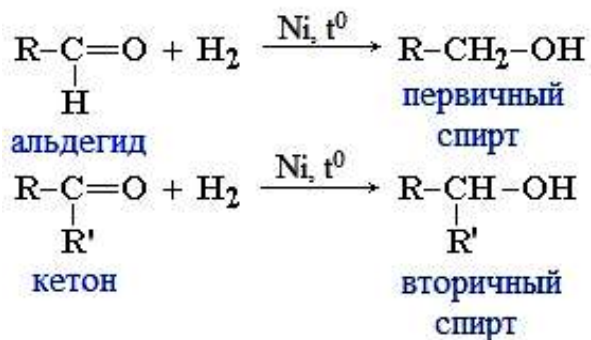
Реакции присоединения

Присоединение большинства реагентов по двойной связи $C=O$ происходит как ионная реакция по механизму нуклеофильного присоединения A_N .

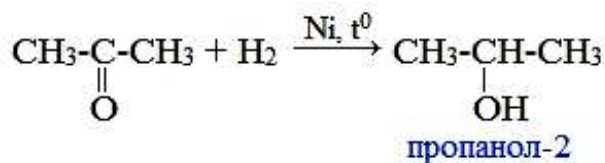
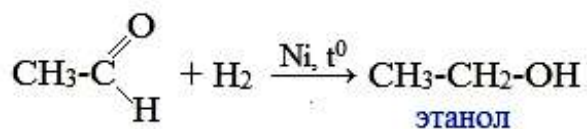
1. Гидрирование (восстановление)

Реакцию восстановления альдегидов и кетонов широко используют для получения спиртов. Присоединение водорода по кратной связи $C=O$ происходит при нагревании в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd).

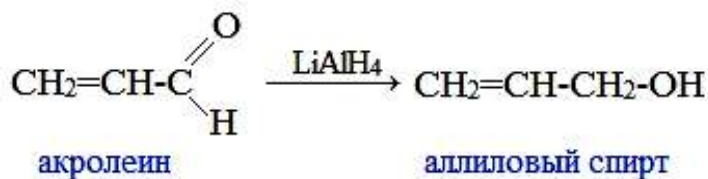
В результате образуются спирты соответствующего строения. Гидрирование альдегидов приводит к образованию первичных спиртов, гидрирование кетонов – ко вторичным.



Так, при гидрировании уксусного альдегида на никелевом катализаторе образуется этиловый спирт, а при гидрировании ацетона – пропанол-2:



В лабораторных условиях для восстановления альдегидов и кетонов используется алюмогидрид лития (тетрагидроалюминат лития) LiAlH_4 :



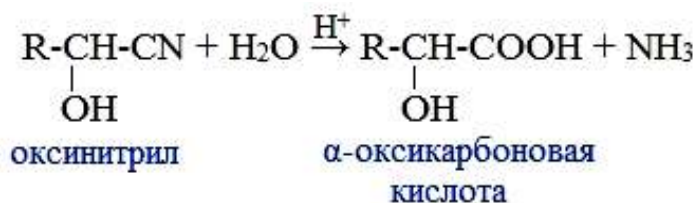
2. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN

Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с синильной кислотой, образуют циангидрины – органические соединения, молекулы которых содержат две функциональные группы: циано-группу и гидроксильную.

Присоединение идет в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах:



Как отмечалось ранее, образовавшееся соединение содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон, поэтому подобные реакции используют для удлинения углеродной цепи. А также для получения α-гидроксикислот:



3. Взаимодействие со спиртами (в присутствии кислоты или основания как катализатора). Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно полуацетали или ацетали.

Полуацетали – соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алкоксильную ($-\text{OR}$) группы.

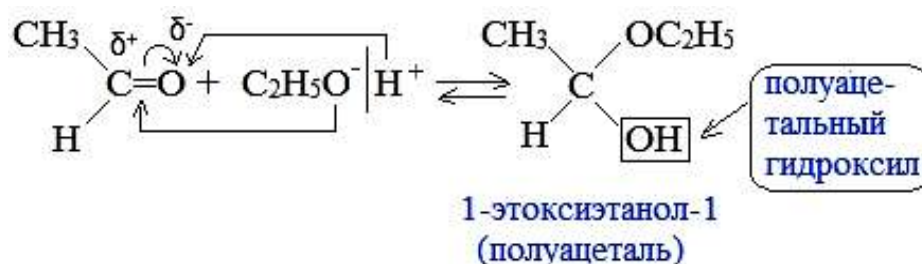
Ацетали – это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы.



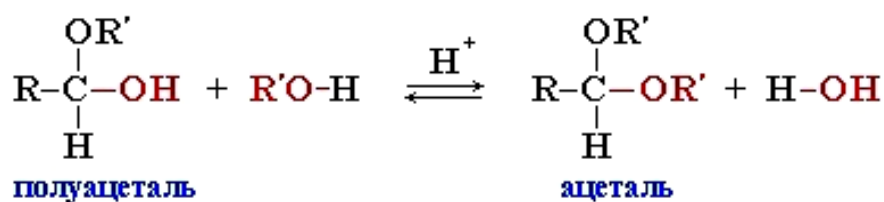
Присоединение спиртов с образованием полуацеталей:



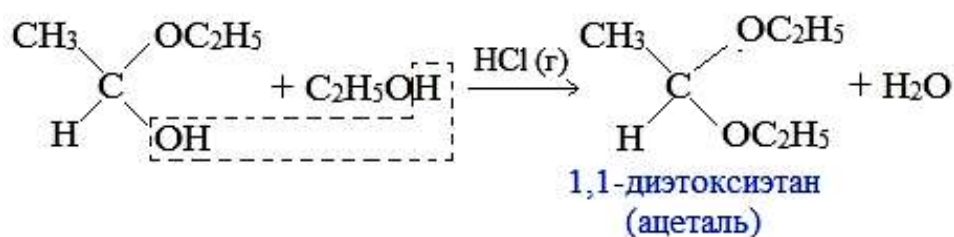
Например:



Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционноспособна. Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (в присутствии кислоты) приводит к **замещению** полуацетального гидроксила на алкоксильную группу $-\text{OR}'$ и образованию ацетала:



Например:



Кетоны в этих условиях *кетали* не образуют.

4. Гидратация (присоединение воды)

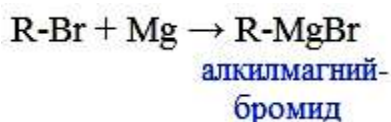
Альдегиды в водных растворах существуют в виде гидратных форм, образующихся в результате присоединения воды к карбонильной группе:



Эта реакция возможна только для *формальдегида и уксусного альдегида*. Кетоны не реагируют с водой.

5. Присоединение реактива Гриньяра – образование спиртов

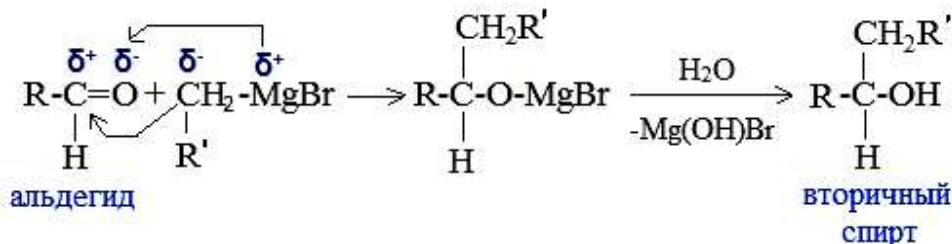
При добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра.



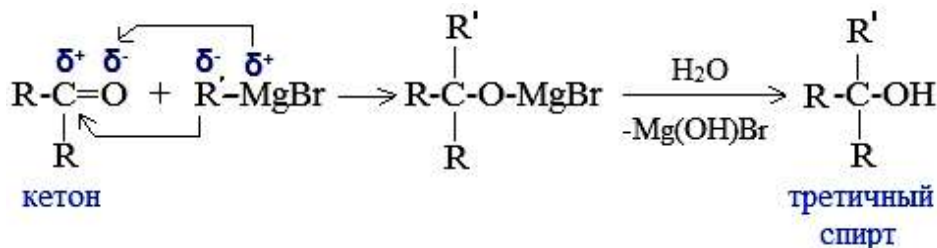
а) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить **первичный спирт** (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют с водой:



б) При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены **вторичные спирты**:



в) Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают **третичные спирты**:



6. Присоединение гидросульфита натрия NaHSO_3 с образованием гидросульфитных производных альдегидов

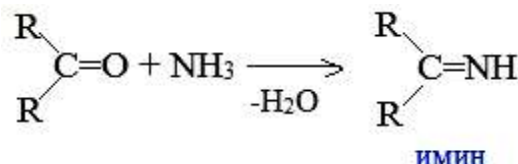
Качественная реакция на альдегидную группу. Альдегиды при встряхивании с концентрированным раствором гидросульфита натрия образуют кристаллические соединения:



С помощью этой реакции выделяют альдегиды из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде.

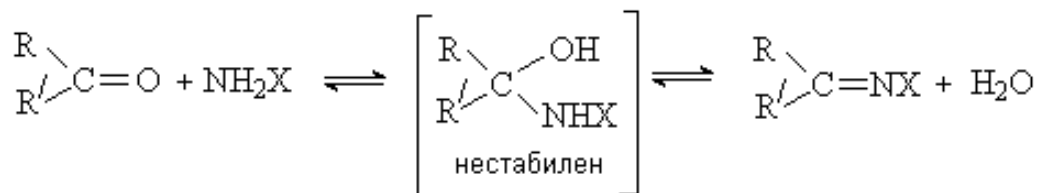
7. Взаимодействие с аммиаком

При взаимодействии с аммиаком образуются имины:

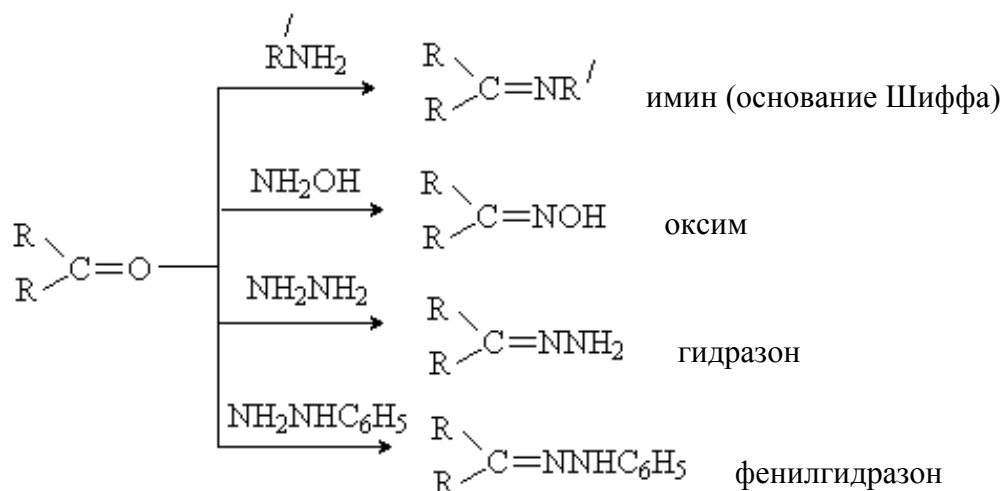


Реакции присоединения-отщепления

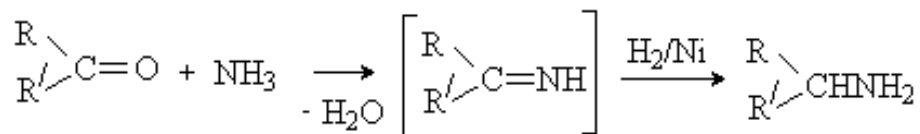
Образующийся на первой стадии продукт присоединения не устойчив и легко отщепляет воду.



По приведенной схеме с карбонильными соединениями реагируют аммиак, первичные амины, гидразин, замещенные гидразины, гидроксилламин.



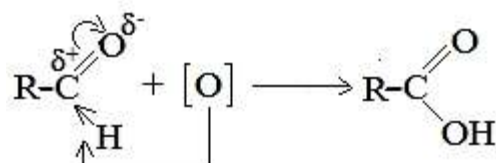
При каталитическом гидрировании иминов образуются амины. Процесс используется для синтеза аминов из альдегидов и кетонов и называется восстановительным аминированием.



Реакции окисления

В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы, имеющий избыточный положительный заряд, притягивает к себе электроны связи *C-H*. Вследствие этого атом водорода приобретает большую реакционную активность, что проявляется в способности альдегидов к окислению.

Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Окисление происходит по связи *C-H* в альдегидной группе $\text{CH}=\text{O}$, которая превращается при этом в карбоксильную группу -C(OH)=O .



1. Реакция «серебряного зеркала» – окисление аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса). **Качественная реакция на альдегидную группу.**



Металлическое серебро осаждается на стенках пробирки в виде тонкого слоя, образуя зеркальную поверхность. Кетоны не вступают в эту реакцию.

2. Окисление гидроксидом меди (II).

Качественная реакция на альдегидную группу.

Для реакции используют свежеприготовленный $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образующийся при взаимодействии растворимой соли меди (II) со щелочью. Голубая

суспензия гидроксида меди (II) при нагревании с альдегидом приобретает окраску оранжево-красного осадка оксида меди (I):



Например:



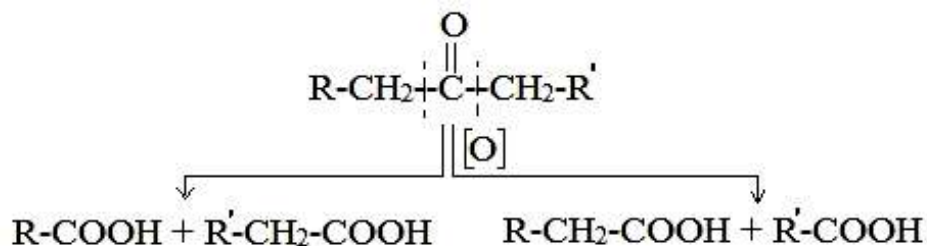
Альдегид окисляется до соответствующей ему карбоновой кислоты. Кетоны в эту реакцию не вступают.

3. Реакция на альдегиды с фуксиносернистой кислотой

Качественная реакция на альдегидную группу.

Краситель красного цвета – фуксин, при насыщении его раствора газообразным сернистым ангидридом (SO₂) образует бесцветный раствор фуксиносернистой кислоты. Этот реактив при взаимодействии с альдегидами дает красно-фиолетовое окрашивание, что является качественной реакцией на альдегидную группу. Кетоны не вступают в эту реакцию.

Кетоны окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв C–C-связей (соседних с карбонилом) и образование смеси карбоновых кислот с более короткой углеродной цепью:

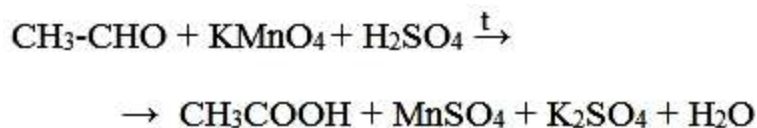


Например:



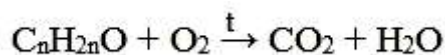
4. Окисление перманганатом калия

Альдегиды можно окислить подкисленным раствором перманганат калия KMnO_4 при нагревании:



5. Горение (полное окисление)

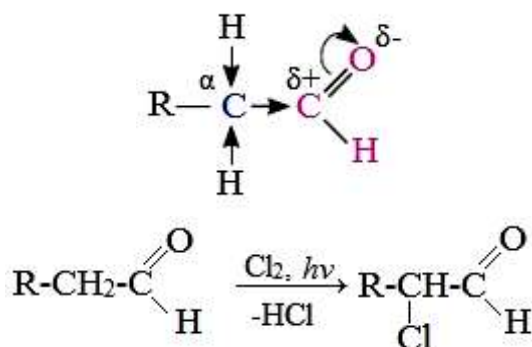
Альдегиды и кетоны сгорают до углекислого газа и воды:



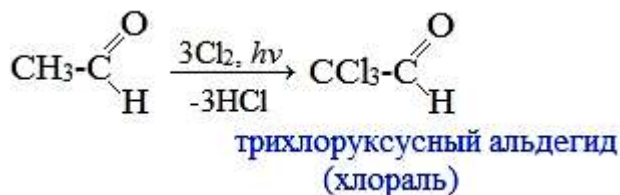
Реакции замещения

1. α -Галогенирование

Альдегиды и кетоны легко вступают в реакцию с галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) с образованием α -галогенпроизводных. Такой эффект наблюдается только для α -атома углерода, то есть атома, следующего за альдегидной группой, независимо от длины углеродного радикала.



При избытке галогена замещению подвергаются все атомы водорода при α -углеродном атоме:



Хлораль обладает снотворным действием. На основе хлораля получают средства борьбы с насекомыми (*инсектициды*), в том числе хлорофос, а также различные *гербициды*. При растворении хлораля в воде образуется хлораль-гидрат $\text{CCl}_3\text{CH(OH)}_2$.

2. Галоформная реакция (иодоформная реакция, или проба Люголя)

Качественная реакция на метилкетоны и ацетальдегид.

Иодоформная реакция – обработка карбонильного соединения избытком иода в присутствии щелочи. Выпадение желтого осадка иодоформа

указывает нас наличие в исходном соединении метильной группы, связанной с карбонилем:



Реакции полимеризации

1. Линейная полимеризация

При испарении или длительном стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*) образуется полимер формальдегида в виде белого осадка с невысокой молекулярной массой – *параформ*:

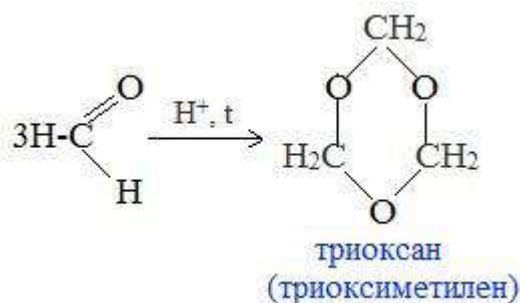


Параформ используют для изготовления волокон, пленок и других изделий.

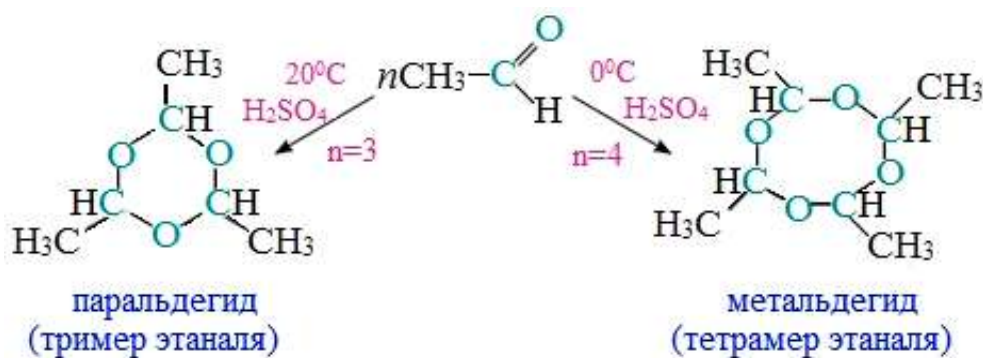
2. Циклическая полимеризация (тримеризация, тетрамеризация)

При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений.

а) Тример метанала получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:



б) Полимеризация ацетальдегида в присутствии следов серной кислоты приводит к образованию в зависимости от условий двух циклических продуктов – паральдегида и метальдегида. Паральдегид образуется, если реакцию проводить при 20°C, а метальдегид – при 0°C:



Паральдегид – жидкость (т. кип. 128°C), метальдегид – твердое вещество, используется в быту как сухое горючее под названием «сухой спирт».

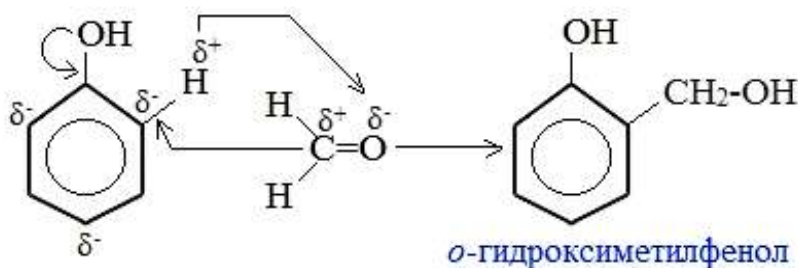
Реакции поликонденсации

Конденсацией называется реакция, приводящая к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углеродной связи, причем из двух или более относительно простых молекул образуется новая, более сложная молекула. Обычно в результате реакции конденсации выделяется молекула воды или другого вещества.

Конденсация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, называется **реакцией поликонденсации**.

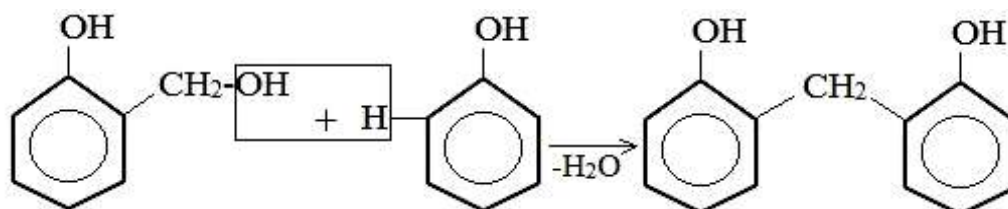
1. Конденсация с фенолами

Практическое значение имеет реакция формальдегида с фенолом (катализаторы – кислоты или основания). Вначале в присутствии катализатора происходит взаимодействие между молекулой формальдегида и молекулой фенола с образованием фенолспирта:

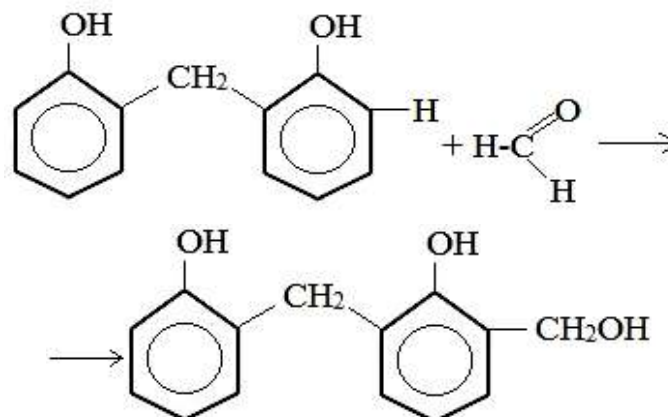


Для фенола эта реакция электрофильного замещения (S_E), а для формальдегида – нуклеофильного присоединения (A_N).

Образовавшееся соединение взаимодействует далее с фенолом с выделением молекулы воды:



Новое соединение взаимодействует с формальдегидом:

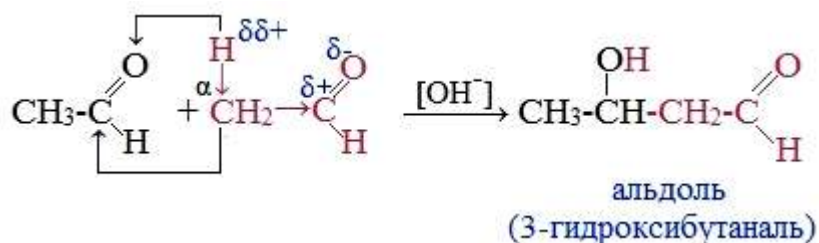


В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются фенолформальдегидные смолы.

2. Альдольно-кетоновая конденсация

При **альдольной конденсации** происходит присоединение одной молекулы карбонильного соединения к другой молекуле, образуется альдегидоспирт (*альдоль*) или кетонспирт (*кетол*).

Например, уксусный альдегид на холоду при действии разбавленных растворов щелочей превращается в *альдоль*:



При **кетоновой конденсации** образуется молекула непредельного альдегида или кетона. Химическая реакция сопровождается выделением молекулы воды.

Реакция проводится в более жестких условиях (при нагревании или в присутствии кислоты) альдоль дегидратируется с образованием *кетонового альдегида*:



Легкое отщепление воды от альдоля объясняется подвижностью водородного атома в α -звене, на которое действует $-I$ -эффекты двух групп (ОН и C=O).

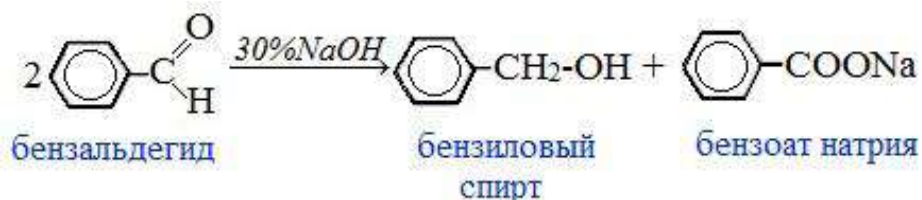
Соединения, содержащие третичный углеродный атом возле карбонильной группы не вступают в реакцию альдольной конденсации.

Реакции диспропорционирования

Реакция Канницаро

Важной в промышленности реакцией *самоокисления-самовосстановления* является реакция Канницаро.

Альдегиды, не содержащие атом водорода у α -углеродного атома, в щелочной среде способны вступать в окислительно-восстановительную реакцию (диспропорционирования):

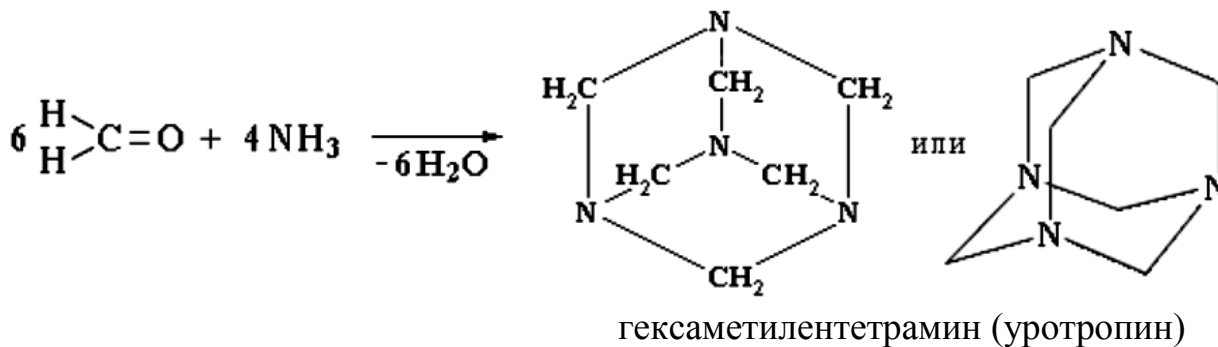


Одна молекула альдегида при этом окисляется до карбоновой кислоты, а другая молекула восстанавливается до спирта.

Биологическая роль альдегидов и кетонов

Муравьиный альдегид (*формальдегид*) обладает способностью свертывать белки. Его 40% водный раствор (формалин) применяется в медицине как дезинфицирующее средство и консервант анатомических препаратов.

При взаимодействии формальдегида с аммиаком образуется гексаметиленetetрамин, или *уротропин*:

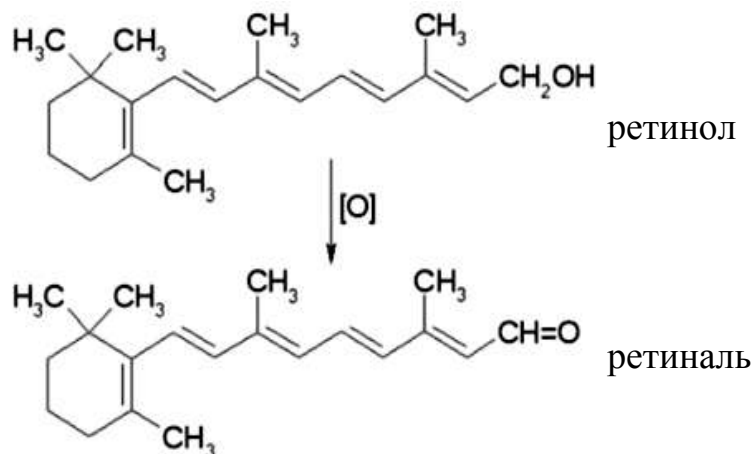


Уротропин используют в качестве дезинфицирующего средства при заболеваниях мочевыводящих путей. Его действие основано на способности расщепляться в кислой среде с выделением формальдегида.

Хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ применяется в медицине как успокаивающее и снотворное средство.

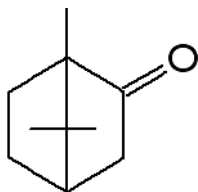
Кофермент – пиридоксаль фосфат участвует в реакциях обмена и синтеза α -аминокислот.

Альдегид ретиный образуется как промежуточный продукт при окислении витамина А (ретинола) в процессе зрительного восприятия.



Непредельные циклические дикетоны (хиноны) входят в состав витаминов К, обеспечивающих нормальную свертываемость крови.

Применение **камфоры** в качестве лекарственного средства обусловлено следующими фармакологическими свойствами терпеноида: улучшение кровообращения; профилактика конъюнктивита; уменьшение метеоризма; нормализация пищеварения; улучшение обмена веществ; устранение суставных болей; расслабление мышц; дезинфекция ран; лечение грибка на ногах; подавление зуда от укусов насекомых; устранение акне и кожных высыпаний; укрепление иммунитета; успокаивающий эффект.



Камфора – мощный аналептик. Она тонизирует дыхательный и стимулирует сосудодвигательный центры. Терпеноид оказывает благоприятное воздействие на сердечную мышцу, улучшая протекающие в ней обменные процессы и повышая ее чувствительность к влиянию симпатических нервов. Он сужает периферические сосуды, стимулирует отхождение мокроты, улучшает микроциркуляцию крови. Терпеноид применяют в качестве антидота при передозировке наркотическими и снотворными средствами. Камфорное масло применяют для изготовления компрессов при воспалительных заболеваниях кожи, ранах и ожогах. Его закапывают в уши при отите, используют для массажа и растираний при респираторных заболеваниях, суставных и мышечных болях.

Вопросы для самоконтроля

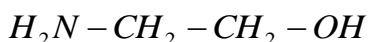
1. Охарактеризуйте карбонильные соединения.
2. Электронное строение $>C=O$ в оксосоединениях.
3. Влияние заместителя на реакции нуклеофильного присоединения.
4. Сравнение реакционной способности альдегидов и кетонов.
5. Влияние заместителей на реакционную способность $>C=O$ связи в оксосоединениях.
6. Химические свойства альдегидов и кетонов.
7. Качественные реакции альдегидов и кетонов.
8. Полимеризация альдегидов.
9. Реакции конденсации альдегидов и кетонов.
10. Биологическая роль альдегидов и кетонов.

15. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетерофункциональные соединения – это вещества со смешанными функциями, имеющие в своем составе разные функциональные группы. При этом вещества природного происхождения преимущественно содержат такие функциональные группы, как гидроксильная (окси-), карбонильная (оксо-), карбоксильная и аминогруппа. Значение таких соединений весьма велико. Многие из них участвуют в биохимических процессах, протекающих в организме человека и животных, входят в состав липидов, белков, биологически активных веществ, используются в медицине и ветеринарии в качестве лекарственных препаратов.

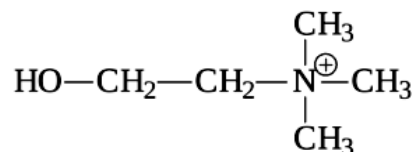
15.1. Аминоспирты

Аминоспирты – это производные углеводов, содержащие одновременно амино- и гидроксильную группы. В систематических названиях аминоспиртов по заместительной номенклатуре старшая характеристическая группа (то есть гидроксильная) обозначается суффиксом -ол, а аминогруппа префиксом амино-. Многие аминоспирты имеют тривиальные названия.



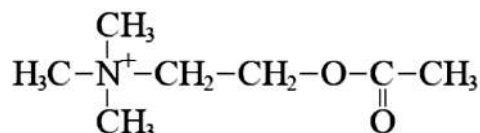
2-аминоэтанол (коламин)

Структура коламина лежит в основе многих лекарственных веществ и биологически активных соединений. В живых организмах коламин образуется при декарбоксилировании аминокислоты серин. Из биологически активных производных коламина важное значение имеет его *N*-алкильное производное – холин:

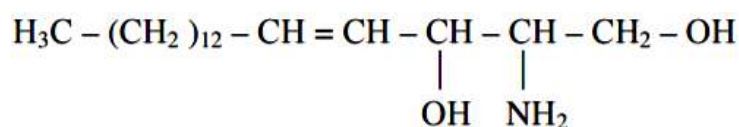


Холин относится к витаминоподобным соединениям, обладает липотропным действием. Холин и коламин содержатся во многих живых тканях,

участвуют в построении клеточных мембран и синтезе фосфолипидов. Сложный эфир холина и уксусной кислоты (*O*-ацильное производное) – ацетилхолин – является нейромедиатором, то есть химическим передатчиком нервного импульса:



Непредельный двухатомный спирт сфингозин входит в состав сфинголипидов:

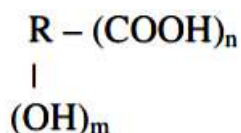


Сфингозин

15.2. Гидроксикислоты (оксикислоты)

Гидроксикислоты – это производные карбоновых кислот, у которых один или несколько атомов водорода в радикале замещены соответствующим числом гидроксильных групп.

Общая формула гидроксикислот:



где n – количество карбоксильных групп, m – гидроксильных.

Классификация. В зависимости от количества карбоксильных групп гидроксикислоты подразделяют на одноосновные (один карбоксил: гликолевая кислота), двухосновные (два карбоксила: яблочная кислота), трёхосновные (три карбоксила: лимонная кислота) и т.д.

По расположению гидроксильной группы относительно карбоксила гидроксикислоты подразделяют на α -, β -, γ - и т.д. При названии гидроксикислот используют тривиальную, радикальнофункциональную и заместительную номенклатуру. Следует отметить, что в практике (биохимической, фармакологической) чаще всего употребляют тривиальные названия гидроксикислот (табл. 21).

Основные представители гидроксикислот

Гидроксикислота	Название
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$	гликолевая, гидроксиуксусная, гидроксиэтановая
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$	молочная, α -гидроксипропионовая, 2-гидроксипропановая
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	гидракриловая, β -гидроксипропионовая, 3-гидроксипропановая
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$	α -гидроксимасляная, 2-гидроксипропановая
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	β -гидроксиизомасляная, 2-метил-3-гидроксипропановая
$\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	яблочная, гидроксиянтарная, гидроксипентандиовая
$\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$	винная, α,β -дигидроксиянтарная, 2,3-дигидроксипентандиовая
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	лимонная, 3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая, 2- гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая
$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{OH} \end{array}$	изолимонная, 2-гидрокси-3-карбоксипентандиовая

Медико-биологическое значение гидроксикислот

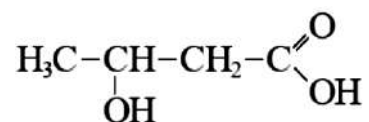
Гликолевая кислота в природных условиях встречается в недозрелых фруктах. Благодаря своей способности проникать в кожу, находит применения в средствах по уходу за кожей.

Молочная кислота. Молекула молочной кислоты ассиметрична и поэтому может существовать в двух оптически изомерных формах: правовращающаяся (*L*-молочная) и левовращающаяся (*D*-молочная). Получаемая в результате молочнокислого брожения чаще всего содержит равное количество обоих стереоизомеров и представляет собой густую жидкость. Такая молочная кислота иногда называется «молочной кислотой брожения».

Правовращающуюся молочную кислоту иногда называют мясомолочной кислотой, она всегда присутствует в мышцах млекопитающих.

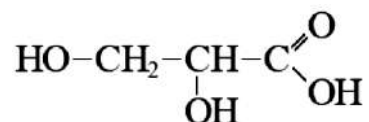
Соли и эфиры молочной кислоты называются *лактатами*. Лактаты кальция и железа применяются в медицине. Молочная кислота крайне гигроскопична. Это свойство пользуют в медицине, применяя ее для прижигания в виде 80% сиропа.

β-гидроксимасляная кислота (3-гидроксибутановая).



Участвует в обмене веществ в организме животных и человека. Относится к кетоновым телам. Соли и производные данной кислоты называются *β-гидроксибутиратами*.

Глицериновая кислота (α,β-дигидроксипропионовая, 2,3-дигидроксипропановая).



Фосфорные эфиры этой кислоты (2-фосфоглицерат, 3-фосфоглицерат, 1,3-дифосфоглицерат) участвуют в обмене веществ в организме животных и человека.

L-Яблочная кислота. Содержится в ягодах и фруктах, особенно много её в ягодах рябины и барбариса. *L-яблочная кислота* участвует в обмене веществ в организме животных и человека, являясь промежуточным метаболитом цикла трикарбоновых кислот (цикла Кребса). Соли и производные яблочной кислоты называются *малатами*.

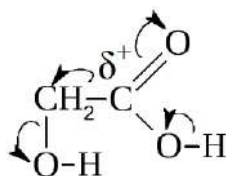
D-Винная кислота. Находится во многих растениях, особенно много её в винограде. Выделяется в виде малорастворимой кислой калиевой соли («винный камень») в процессе винного брожения виноградного сока. Соли и сложные эфиры винной кислоты называются *тартратами*. Смешанный калиево-натриевый тартрат (сегнетова соль) – используется для обнаружения алифатических соединений с альдегидной группой.

Лимонная кислота. Впервые выделена из лимонного сока. Лимонная кислота участвует в обмене веществ, являясь промежуточным метаболитом цикла трикарбоновых кислот. Соли лимонной кислоты называются *цитратами*. Цитрат натрия является антикоагулянтом, то есть препятствует свёртыванию крови и используется для консервации донорской крови. Он связывает участвующие в процессе свёртывания крови ионы кальция в нерастворимый цитрат кальция. Цитрат железа используется при анемии.

Химические свойства

Гидроксикислоты проявляют свойства характерные как для карбоновых кислот, так и для спиртов.

Взаимное влияние гидроксила и карбоксила накладывает отпечаток на их свойства. Особенно ярко это влияние проявляется когда обе группы находятся по соседству, то есть в α-гидроксикислотах.



Дополнительный сдвиг электронной плотности в сторону гидроксила значительно увеличивает силу кислоты по сравнению с кислотами жирного ряда с тем же числом углеродных атомов. Например, константа диссоциации гликолевой кислоты ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ $1,48 \cdot 10^{-4}$) в 8,5 раз больше, чем уксусной (CH_3-COOH $1,76 \cdot 10^{-5}$).

Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется условиями реакции и природой реагента. Действие галогеноводородных кислот приводит к замещению спиртового гидроксила. Под действием пятихлористого фосфора реагируют оба гидроксила одновременно (спиртовой и кислотный). Со щелочами в первую очередь образуются соли кислот, а затем уже алкоголяты. Как спирты гидроксикислоты образуют алкоголяты, простые эфиры, могут замещать гидроксил на другие группы. Как кислоты они дают соли, сложные эфиры, амиды и т.д.

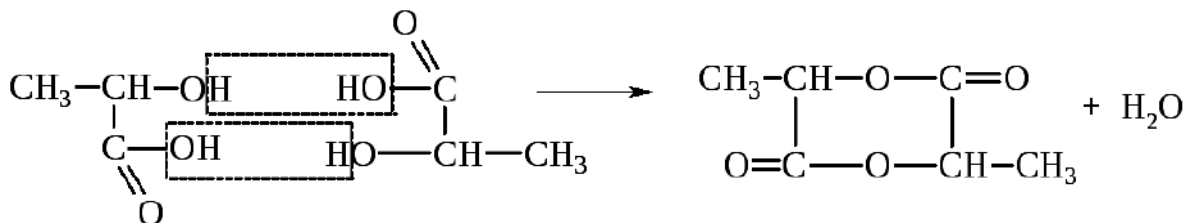
Рассмотрим некоторые *специфические реакции*, протекание которых возможно только благодаря одновременному присутствию в молекуле гидроксильной и карбоксильной групп.

α -Гидроксикислоты легко *восстанавливаются* в карбоновые кислоты

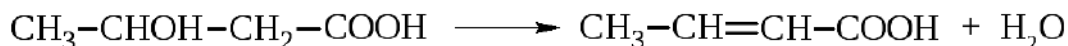


Гидроксикислоты отщепляют воду при нагревании, причём в зависимости от положения гидроксила образуются совершенно различные продукты.

α -Гидроксикислоты при нагревании легко отщепляют воду с образованием циклических сложных эфиров – **лактидов**. При этом гидроксильные и карбоксильные группы двух молекул взаимно этерифицируются.

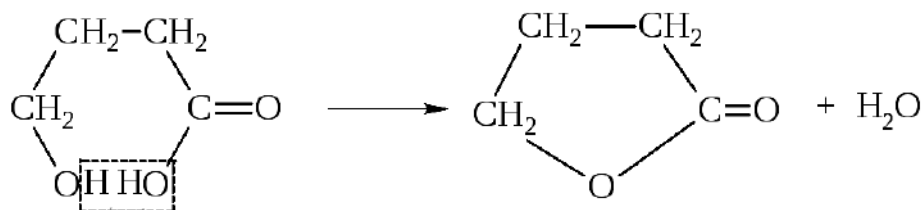


β -Гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду и дают **ненасыщенные кислоты**



В γ - и δ -гидроксикислотах, а также в гидроксикислотах с более удалённым расположением гидроксила благодаря внутреннему вращению

в достаточно длинной углеродной цепочке возможно пространственное сближение групп $-OH$ спирта и карбоксила. При дегидратации они образуют **внутренние циклические сложные эфиры – лактоны**.



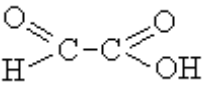
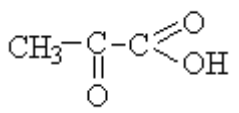
15.3. Оксокислоты

Оксокислоты – это соединения, содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную (оксо-) группу (табл. 22). Они подразделяются на альдегидо- и кетокислоты. В зависимости от расположения функциональных групп различают α -, β -, γ - оксокислоты и т.д. При названии оксокислот чаще всего употребляется тривиальная номенклатура. В названии оксокислот по радикально-функциональной номенклатуре указывается тривиальное название соответствующей карбоновой кислоты, а наличие оксогруппы отражается в виде префикса с соответствующей буквой греческого алфавита.

Например, пировиноградная кислота по этой номенклатуре будет называться α -кетопропионовая; ацетоуксусная кислота – β -кетомасляная. По заместительной номенклатуре карбонильная группа в названиях оксокислот отражается префиксом оксо-, а карбоксильная группа как старшая, – суффиксом *-овая*. Например, пировиноградная кислота по этой номенклатуре называется 2-оксопропановая, а ацетоуксусная – 3-оксопропановая.

Таблица 22

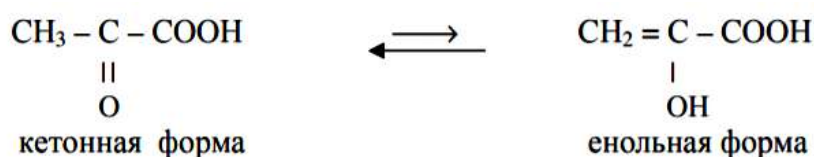
Строение оксокислот и их биологическая роль

Оксокислота	Распространенность в природе и биологическая роль
 Глиоксиловая	Содержится в незрелых фруктах. Является промежуточным продуктом в ферментативном глиоксилатном цикле. Глиоксалева кислота участвует в обменных процессах в растительных организмах
 Пировиноградная	Центральное соединение в цикле трикарбоновых кислот. Промежуточный продукт при молочнокислом и спиртовом брожении углеводов. Соли и эфиры пировиноградной кислоты называются <i>пируватами</i>

Оксокислота	Распространенность в природе и биологическая роль
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ <p>Ацетоуксусная</p>	<p>Ацетоуксусная кислота участвует в обмене веществ. Относится к кетоновым телам. У больных кетозом и сахарным диабетом в результате нарушения обмена веществ наблюдается повышенное содержание в моче ацетоуксусной кислоты и продукта ее распада – ацетона. Соли и эфиры ацетоуксусной кислоты называются <i>ацетоацетатами</i></p>
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ <p>Щавелевоуксусная</p>	<p>Промежуточное соединение в цикле трикарбоновых кислот. Образуется при окислении яблочной кислоты и превращается далее в лимонную. При переаминировании дает аспаргиновую кислоту. Соли и эфиры щавелево-уксусной кислоты называются <i>оксалоацетатами</i></p>
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ <p>α-Кетоглутаровая</p>	<p>Участвует в цикле трикарбоновых кислот и является предшественником важных аминокислот – глутаминовой и γ-аминомасляной. Соли и эфиры α-кетоглутаровой кислоты называются <i>α-кетоглутаратами</i></p>

Оксокислотам присуща также и кето-енольная таутомерия.

Таутомерные формы пировиноградной кислоты:

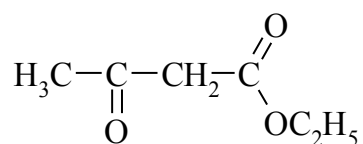


Химические свойства

Оксокислоты проявляют свойства, характерные для карбоновых кислот, и в то же время для них характерны реакции карбонильных соединений.

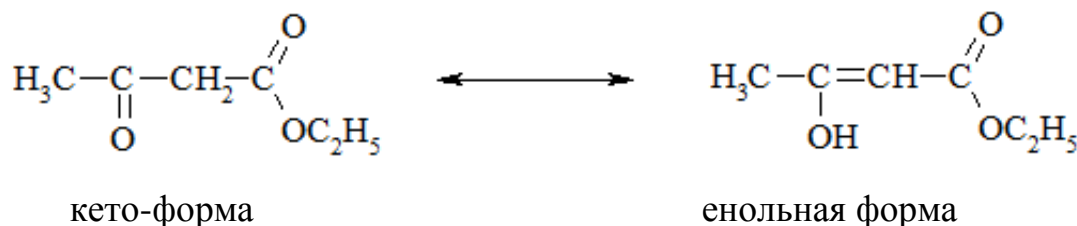
Оксокислоты являются более сильными по сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом углеродных атомов. Чем ближе оксогруппа расположена к карбоксилу, тем сильнее кислота.

Большое значение имеет этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, так называемые ацетоуксусный эфир (АУЭ):



Ацетоуксусный эфир – пример соединения с ощутимым содержанием енольной формы (7 % для чистого вещества). Стабилизация его енольной формы обусловлена теми же факторами, что и для β-дикетонов, но в данном

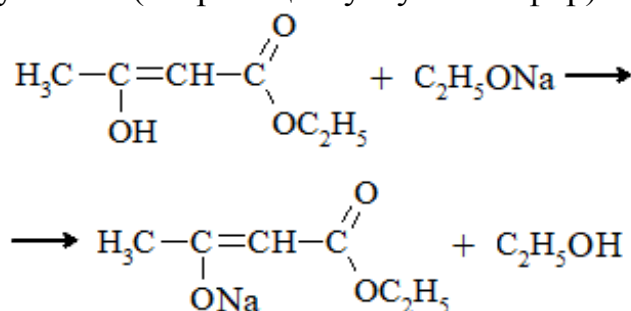
случае они действуют менее эффективно, поэтому содержание енола невысоко (содержание енольной формы в ацетилацетоне, например, достигает 80 %).



Энергия перехода между кетонной и енольной формой составляет около 8 кДж/моль. Как и в случае оксосоединений, таутомерный переход катализируется кислотами и основаниями.

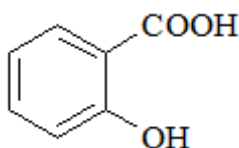
Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе как исходное вещество для получения кетонов, карбоновых кислот, гетерофункциональных соединений, в том числе производных гетероциклов, представляющих интерес в качестве лекарственных средств. Так, производные пиразолонa используют как исходные вещества в синтезе ненаркотических анальгетиков – антипирина, амидопирина и анальгина.

Величина pK_a ацетоуксусного эфира составляет 11. Это означает, что действие основания, например, этилата натрия позволяет полностью превратить его в натриевую соль (натрийацетоуксусный эфир).



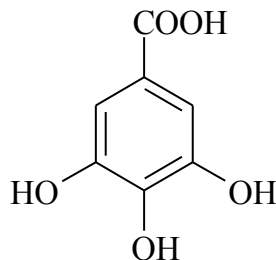
15.4. Фенолокислоты

Фенолокислоты – это гетерофункциональные соединения, имеющие в своей структуре карбоксильную группу и фенольный гидроксил. В названиях фенолокислот по заместительной номенклатуре за родоначальную структуру правилами ИЮПАК принята бензойная кислота; наличие гидроксильной группы отражается префиксом гидрокси-. Для многих фенолокислот употребляют тривиальные названия.



2-гидроксibenзойная (салициловая) кислота

Салициловая кислота обладает антисептическими свойствами, противоревматическим и жаропонижающим действием. Поскольку она раздражает оболочки желудочно-кишечного тракта, то применяется в виде солей и эфиров.



галловая кислота (3,4,5-тригидроксibenзойная)

Галловая кислота в значительном количестве содержится в чае и дубильных веществах, участвует в построении танина. Используется как консервант. Применяется в фотографии как проявитель.

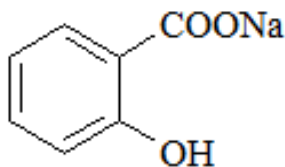
Химические свойства

Фенолокислоты вступают в реакции, характерные для карбоксильной и фенольной гидроксильной групп. Кроме того, для них характерны реакции, протекающие с участием углеводородного радикала (бензольного кольца).

Рассмотрим химические свойства фенолокислот на примере салициловой кислоты, являющейся важнейшим представителем этого класса соединений.

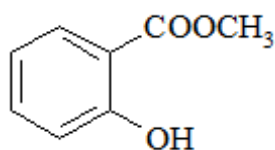
Салициловая кислота имеет два центра кислотности – карбоксильную группу и фенольный гидроксил. Салициловая кислота (*орто*-гидроксibenзойная) обладает более сильными кислотными свойствами, чем ее *мета*- и *пара*-изомеры. Повышенная кислотность салициловой кислоты объясняется тем, что ее анион дополнительно стабилизируется внутримолекулярной водородной связью, возможность образования которой обусловлена *орто*-положением функциональных групп.

Производное салициловой кислоты – салицилат натрия обладает противоревматическим и жаропонижающим действием. Растворим в воде и в отличие от салициловой кислоты не вызывает раздражения кишечника.



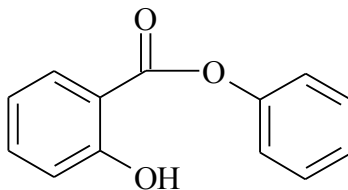
салицилат натрия

При взаимодействии фенолокислот со спиртами образуются сложные эфиры.



метилсалицилат

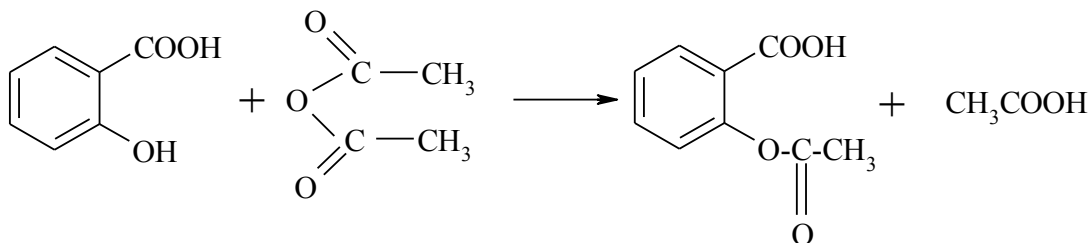
Метилсалицилат используется в медицине в качестве противоревматического средства.



сало́л (фенилсалицилат)

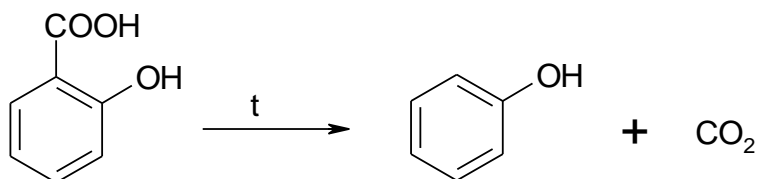
Сало́л используется как дезинфицирующее средство при некоторых кишечных заболеваниях.

Салициловая кислота за счет фенольной гидроксильной группы способна образовывать простые и сложные эфиры. Большое практическое значение имеет ацетилсалициловая кислота (аспирин), которая получается при ацетилировании салициловой кислоты уксусным ангидридом.



Ацетилсалициловая кислота применяется в медицине как жаропонижающее, противоревматическое и болеутоляющее средство. Она способна гидролизаться в кислой и щелочной средах. Это обстоятельство следует учитывать при выборе условий ее хранения, которые должны исключать контакт с влагой.

Фенолокислоты сравнительно легко подвергаются декарбоксилированию. Салициловая кислота при осторожном нагревании возгоняется и образует красивые игольчатые кристаллы, а при сильном нагревании происходит ее декарбоксилирование с образованием фенола.



Вопросы для самоконтроля

1. Какие соединения называют гетерофункциональными?
2. Классификация гетерофункциональных органических соединений.
3. Аминоспирты, строение и химическое поведение.
4. Важнейшие представители – этаноламин, холин, ацетилхолин.
5. Оксикислоты: номенклатура, изомерия и химические свойства.

Реакции дегидратации α , β , γ -оксикислот.

6. Взаимное влияние гидроксила и карбоксила в оксикислотах. Сравнение химического поведения оксикислот с карбоновыми кислотами.
7. Основные представители оксикислот.
8. Оксокислоты: номенклатура, изомерия, химические свойства.
9. Кето – енольная таутомерия ацетоуксусной кислоты и ацетоуксусного эфира. Кетоновые тела.
10. Строение и биологическая роль важнейших оксокислот – глиоксалевой, пировиноградной (ПВК), щавелевоуксусной (ЩУК), α -кетоглутаровой кислот.
11. Фенолокислоты. Основные представители, биороль.

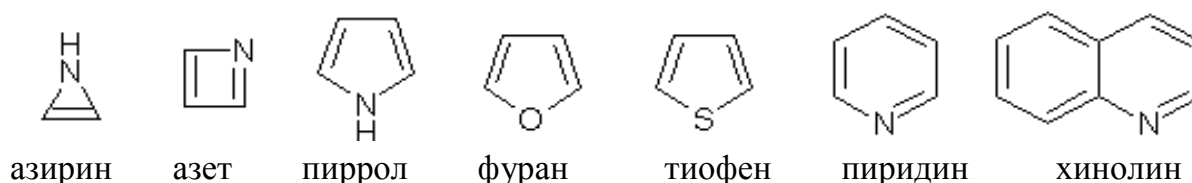
16. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклическими называют соединения циклического строения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (гетероатомы).

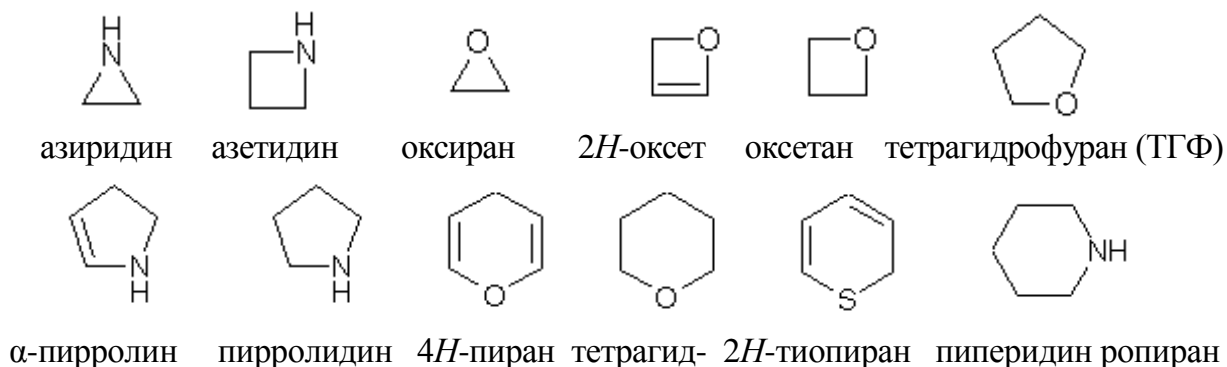
Гетероциклические соединения – самая распространенная группа органических соединений. Они входят в состав многих веществ природного происхождения, таких как нуклеиновые кислоты, хлорофилл, гем крови, алкалоиды, пенициллины, многие витамины. Гетероциклические соединения играют важную роль в процессах метаболизма, обладают высокой биологической активностью. Значительная часть современных лекарственных веществ содержит в своей структуре гетероциклы.

16.1. Классификация и номенклатура

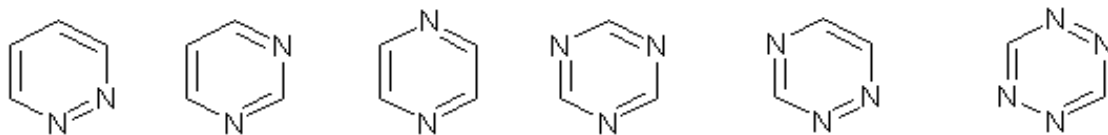
Гетероциклические соединения классифицируют по размеру кольца, по типу гетероатомов и их количеству. Наиболее распространенные ненасыщенные гетероциклы имеют тривиальные названия.



Многие полностью или частично гидрированные гетероциклы тоже имеют свои тривиальные названия, например:



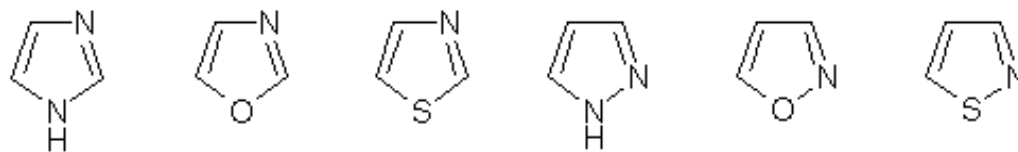
Ароматические шестичленные гетероциклы, содержащие хотя бы один атом азота, объединяют под общим названием «азины»; в соответствии с количеством гетероатомов различают моно-, ди-, триазины и т.д.



пиридазин пиримидин пиазин 1,3,5-триазин 1,2,4-триазин 1,2,4,5-тетразин

Пятичленные азотистые гетероциклы с более чем одним гетероатомом называют азолами.

К ним относятся соединения следующих типов:



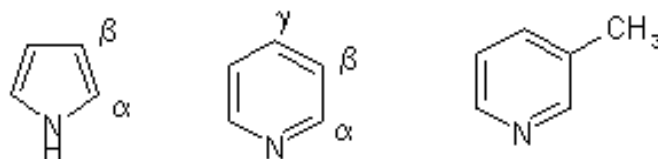
имидазол оксазол тиазол пиразол изоксазол изотиазол



1H-1,2,4-триазол 4H-1,2,4-триазол 1H-1,2,3-триазол 1,3,4-тиадиазол

Нумерация атомов в ядре гетероциклов проводится от гетероатома так, чтобы сумма номеров гетероатомов была наименьшей.

Также, атомы ядра обозначают буквами греческого алфавита, начиная от соседнего с гетероатомом. Такой способ нумерации чаще всего используется для гетероциклов с одним гетероатомом и одним заместителем, например, положения 3 и 5 в молекуле пиридина удобно называть β-положениями:

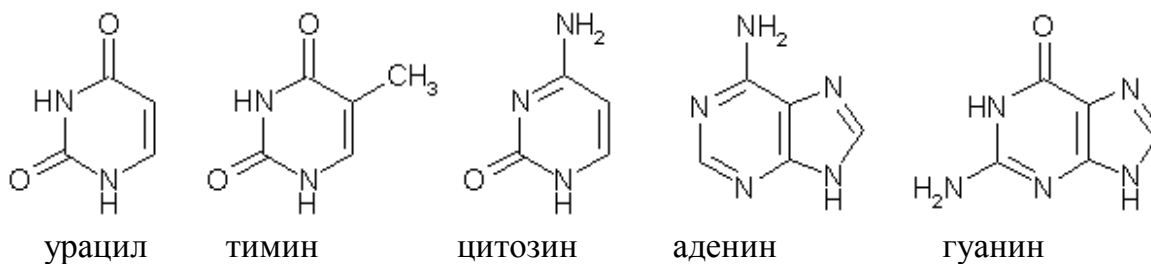


β-метилпиридин
(β-пиколлин)

16.2. Распространение и значимость

Ароматические азотсодержащие гетероциклы широко распространены в природе; некоторые из них являются основой важнейших молекул, необходимых для существования живых организмов. Так, производные гетероциклической системы пиримидина (урацил, тимин, цитозин) и имидазопиримидина,

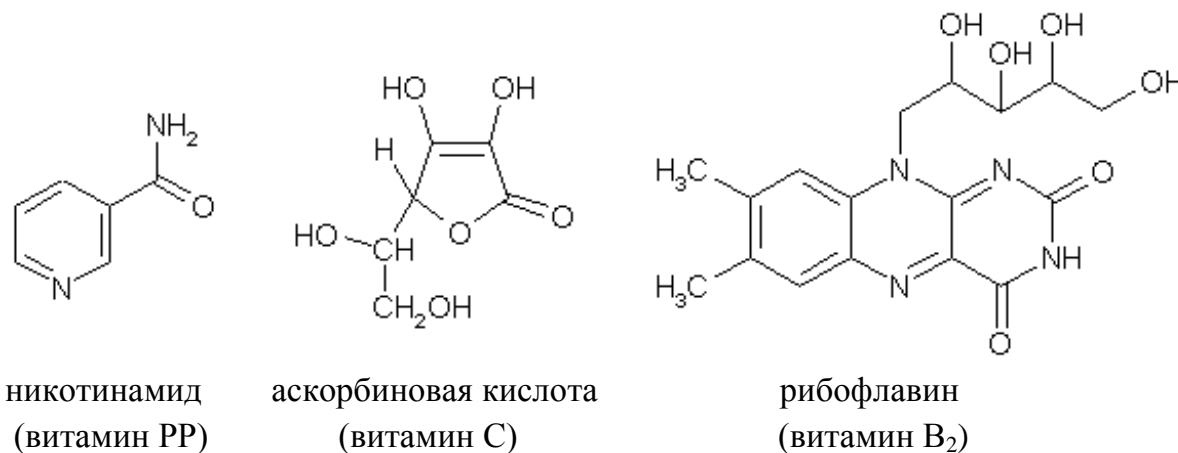
сокращенно называемого пурином (аденин, цитозин), входят в состав ДНК – генетического аппарата всех живых существ.



Гетероциклические фрагменты входят в состав многих α -аминокислот – «кирпичей» макромолекул белка, например:



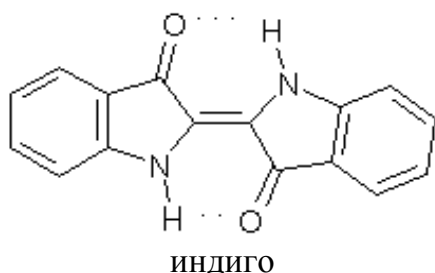
Самые разнообразные системы гетероциклического ряда являются основой молекул витаминов.



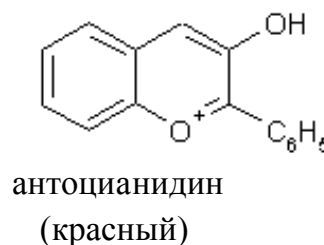
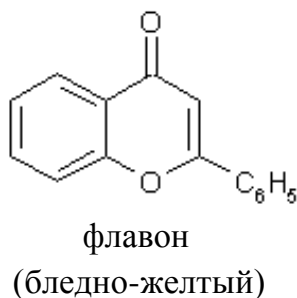
Большое число производных гетероциклов применяется в качестве лекарственных средств. К ним относятся, например, разнообразные антибиотики, в том числе, ряда пенициллина, многие сульфаниламиды, анальгетики, транквилизаторы, противовирусные препараты и т.д.

Известно огромное количество природных окрашенных гетероциклических соединений, которые обуславливают окраску цветов, плодов, насекомых и т.д. На основе гетероциклов синтезировано большое количество важных в промышленном отношении красителей. К синтетическим относятся

синий индиго (применяется, в частности, для окраски джинсовой ткани) и метиленовый синий (водорастворимый краситель, антисептик).



В растительном мире весьма распространены красители на основе производных бензопирана: флавоны, флавонолы и антоцианидины. Окраска этих соединений варьируется в широком интервале – от бледно-желтой до темно-фиолетовой.



Флавоны и флавонолы придают различные оттенки кремовой и желтой окраски цветам, плодовых деревьев, клевера; солевые формы антоцианидина обуславливают окраску ярких цветов (розы, лилии) и плодов (вишня, яблоки, клубника).

16.3. Пятичленные гетероциклы

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом – пиррол, фуран и тиофен – представляют собой плоские пятиугольники с четырьмя атомами углерода и соответствующим гетероатомом – азотом, кислородом или серой.



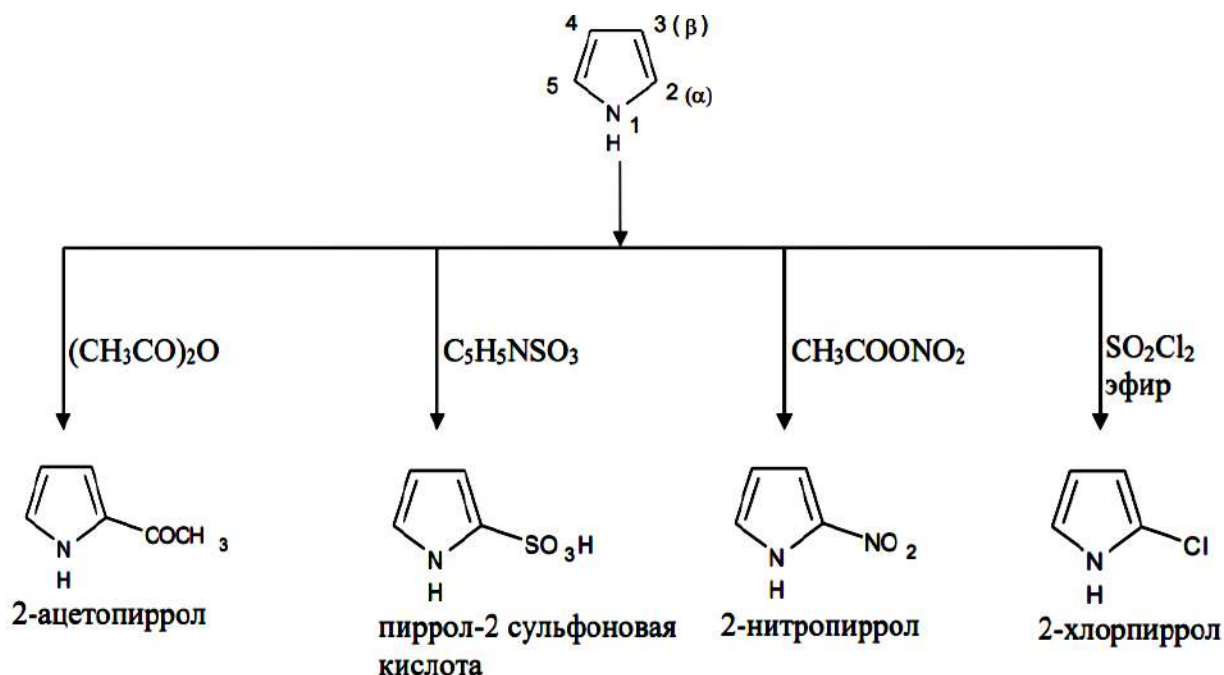
Пиррол, фуран и тиофен относятся к *π-избыточным* гетероциклам, так как в них число электронов, образующих ароматическую систему, превышает общее число атомов в цикле (соотношение равно 6:5)⁸.

⁸ См. раздел 11.2. Мезомерный эффект. Аromaticность.

Поскольку пиррол, фуран и тиофен имеют сходное электронное строение, в их химическом поведении имеется много общего. Основу химии пиррола, тиофена и фурана определяет способность этих соединений с легкостью вступать в реакции *электрофильного замещения*, преимущественно по α -положению.

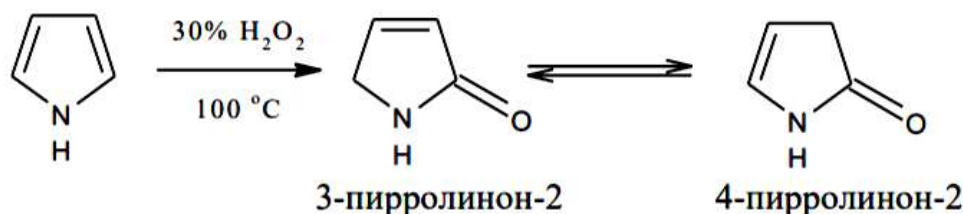
Относительная активность пятичленных гетероциклов в реакциях S_E снижается в ряду: пиррол > фуран > тиофен > бензол.

Пиррол. Реакции электрофильного замещения

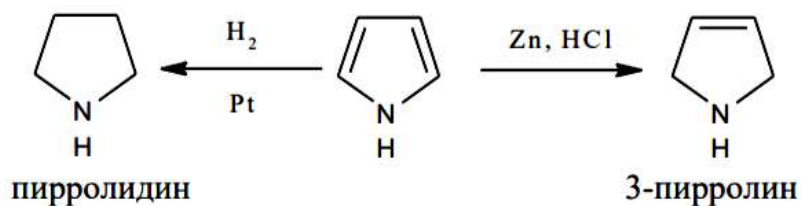


В сильноокислой среде ароматическая система пиррола и фурана нарушается вследствие протонирования по атомам углерода. Поэтому их относят к *ацидофобным соединениям*, то есть не выдерживающим присутствия кислот, поэтому в реакциях электрофильного замещения применяют модифицированные электрофильные реагенты. Тиофен, в отличие от пиррола и фурана, устойчив к действию сильных кислот и не относится к ацидофобным гетероциклам.

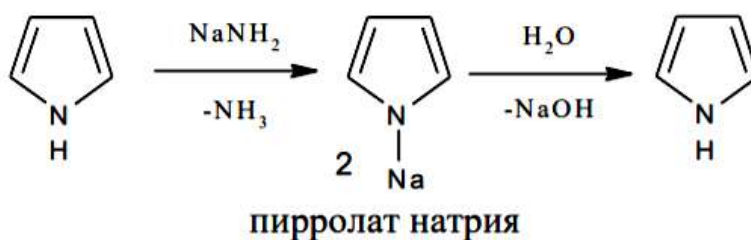
Окисление



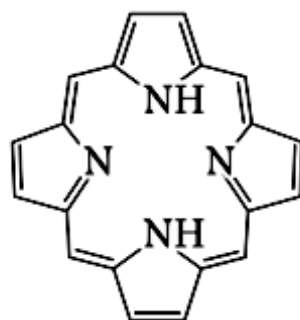
Восстановление



Реакции с основаниями

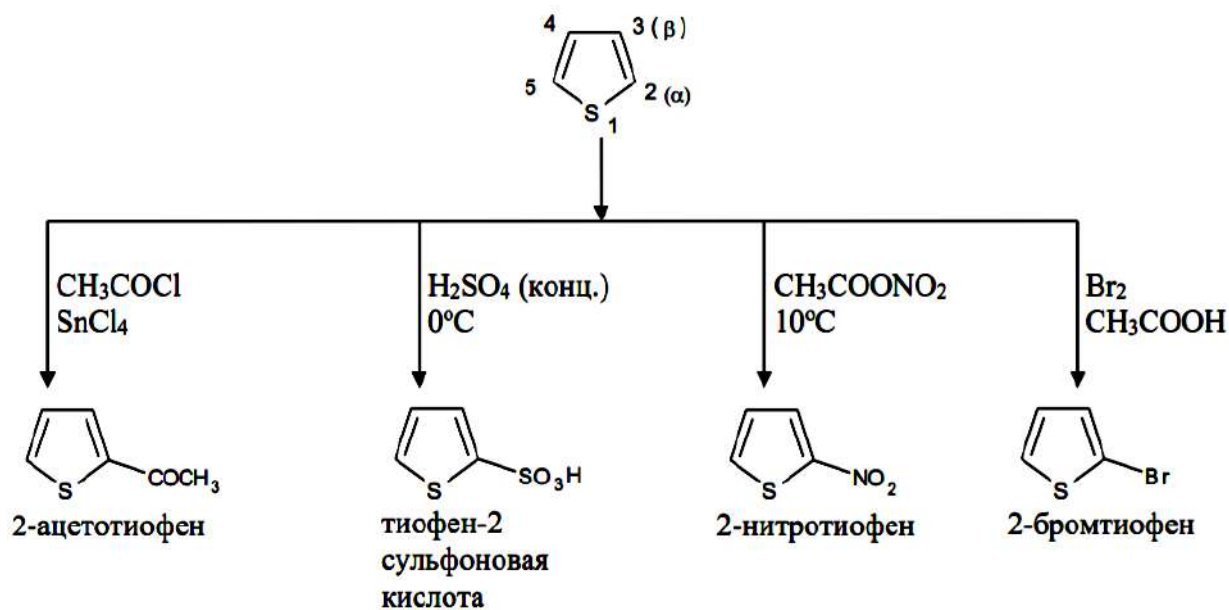


Пиррол входит в состав многих биологически важных соединений, например порфиринов. Четыре пиррольных ядра образуют порфин.



Порфиновая структура входит в состав гемоглобина и хлорофилла.

Тиофен. Реакции электрофильного замещения

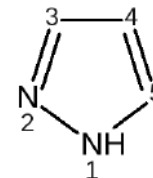


Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

Представители этой группы соединений, имеющие ароматический характер, содержат один или более атомов азота в цикле и известны под названием **азолы** и различаются по природе второго гетероатома: оксазол, тиазол, пиразол (1,2-диазол), имидазол (1,3-диазол) и др.

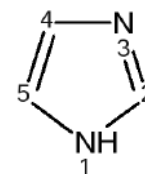
Пиразол (1,2-диазол)

Введение второго атома азота в пиррол сильно стабилизирует молекулу, понижая электронную плотность в цикле, поэтому **пиразол** вступает в реакции электрофильного замещения намного труднее, чем пиррол. Ароматическая природа пиразола связана с наличием сопряженной π -электронной системы, в которую входят три электрона от атомов углерода и три электрона от атомов азота и имеют равную принадлежность протона каждому из этих атомов.



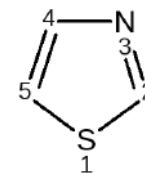
Имидазол (1,3-диазол)

Имидазол – более сильное основание, чем пиразол, что проявляется в образовании межмолекулярных водородных связей, а, следовательно, и в более высокой температуре его кипения по сравнению с пиразолом. Оба атома азота в имидазоле (как и в пиразоле), эквивалентны и поэтому атом водорода легко мигрирует между ними. Имидазол образует соли как с сильными кислотами, так и со щелочными и щелочноземельными металлами.

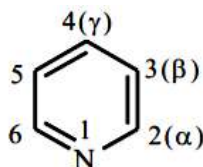


Тиазол (1-тиа-3-азол)

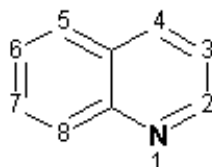
Тиазол в свободном состоянии в природе не найден, однако ядро тиазола входит в состав многих природных соединений. Расщепление витамина В₁ дает производное тиазола, пенициллин является производным тиазолидина, фермент карбоксилаза также содержит тиазольный цикл. Ряд производных тиазола образует группу лекарственных препаратов – сульфатиазолов.



16.4. Шестичленные гетероциклы



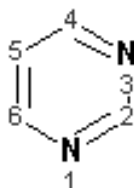
Более электроотрицательный атом азота понижает электронную плотность в ароматическом кольце. Электронная плотность ниже, чем в бензоле. Такие молекулы – π -недостаточные системы. Простейшим представителем является *пиридин*.



ХИНОЛИН

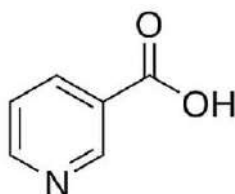
Хинолин применяется как высококипящий растворитель, а также для синтеза лекарственных препаратов и красителей.

Пиримидин, отличающийся от пиридина наличием двух атомов азота в кольце, по положениям 1 и 3, имеет больший частичный положительный заряд в положениях 2, 4 и 6, и меньший – в положении 5, поэтому он инертен к электрофильным атакам:



По этой же причине пиримидин устойчив к действию окислителей. Хорошая растворимость в воде объясняется образованием водородных связей при участии атомов азота.

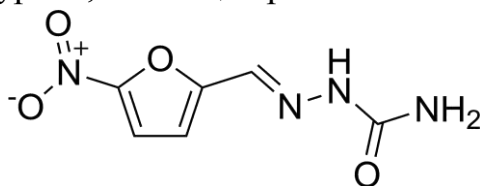
Производные пиридина широко представлены среди веществ, имеющих важное биологическое значение. 3-Метилпиридин – важный синтетический предшественник пиридин-3-карбоновой (никотиновой) кислоты – представителя витаминов В:



Амид никотиновой кислоты (никотинамид) – структурный компонент коферментов никотинамидадениндинуклеотида (НАД⁺) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ⁺). Последний кофермент входит в состав эритроцитов и принимает участие в важных биохимических процессах.

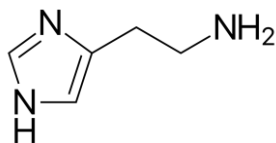
16.5. Лекарственные соединения гетероциклического ряда

В медицинской практике применяют антибактериальные препараты – производные 5-нитрофурана, имеющие разные заместители в положении 2:



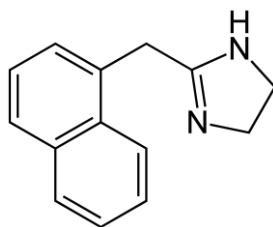
фурацилин

Гистамин – 4-(2-аминоэтил)-имидазол – биогенный амин, обладающий высокой активностью. В физиологических концентрациях он необходим для нормального функционирования организма:



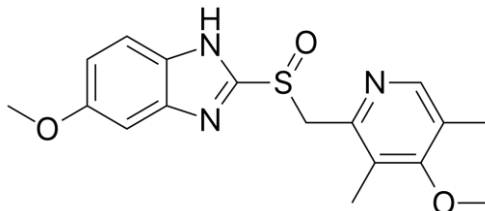
гистамин

Нафазолин (нафтизин, санорин) является α -адреномиметиком, вызывает сужение периферических сосудов, повышает артериальное давление, расширяет зрачок. Применяется при острых ринитах, связанных с простудой, аллергическими реакциями, воспалениями гайморовых полостей, остановки носовых кровотечений.



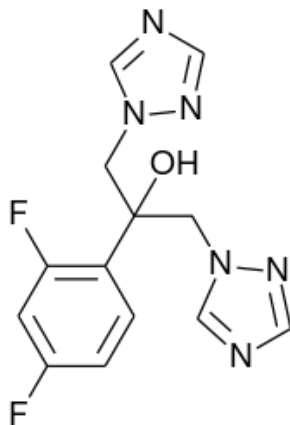
нафазолин

Омепразол – представитель новой группы высокоэффективных противоязвенных средств, является сильным ингибитором желудочной секреции:



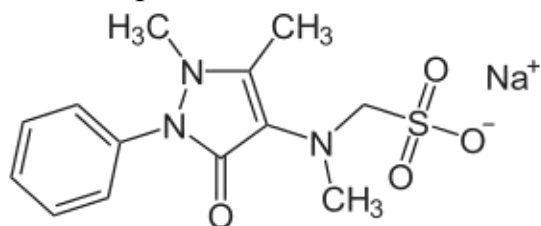
омепразол

Флуконазол (дифлюкан) – противогрибковый препарат новой химической группы – производных триазола. Специфически ингибирует синтез грибковых стероидов. Применяется при различных грибковых инфекциях.



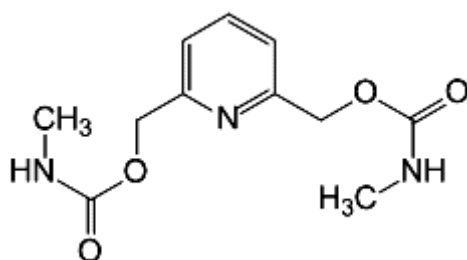
флуконазол

Анальгин – 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия. Анальгин обладает выраженным анальгезирующим, противовоспалительным и жаропонижающим действием.



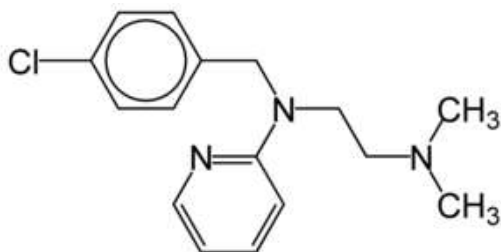
анальгин

Пармидин (пиридиноккарбамат, продектин) относится к классу ангиопротекторов.



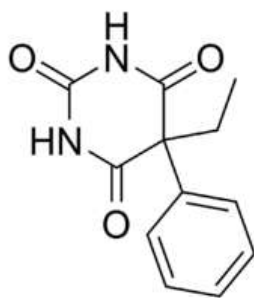
пармидин

Супрастин обладает противогистаминной, а также периферической антихолинергической активностью. Оказывает седативный эффект.



супрастин

Фенобарбитал оказывает успокаивающее, снотворное и противосудорожное действие. По сравнению с другими барбитуратами сильнее понижает возбудимость двигательных центров головного мозга, в связи с чем находит широкое применение при лечении эпилепсии, хореи и спастических параличей.



фенобарбитал

Вопросы для самоконтроля

1. Понятие о гетероциклических соединениях, их классификация и номенклатура.
2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Кислотно-основные свойства атома азота на примере пиррола.
3. Распространение и значимость гетероциклов.
4. Химические свойства и строение пиррола и его производных. Биороль порфинов.
5. Пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота (азолы), строение и номенклатура. Биороль соединений этого типа.
6. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом и их химические свойства на примере пиридина и хинолина. Никотиновая кислота и ее амид.
7. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами (пиримидин).
8. Лекарственные соединения гетероциклического ряда.

17. УГЛЕВОДЫ

Углеводы (сахариды) – общее название обширного класса природных органических соединений, содержащих неразветвленную цепь из нескольких атомов углерода, карбонильную группу а также несколько гидроксильных групп. Иными словами, это полиоксикарбонильные соединения, которые описываются брутто-формулой $C_x(H_2O)_y$, и их производные.

Углеводы классифицируются по двум признакам:

- количеству атомов углерода;
- количеству структурных единиц.

В зависимости от количества атомов углерода в одной молекуле (структурной единице) выделяют: триозы; тетрозы; пентозы; гексозы; гептозы.

Молекула может включать до девяти атомов углерода. Наиболее значимыми являются пентозы ($C_5H_{10}O_5$) и гексозы ($C_6H_{12}O_6$). Пентозы являются компонентами нуклеиновых кислот. Гексозы входят в состав полисахаридов (рис. 51).

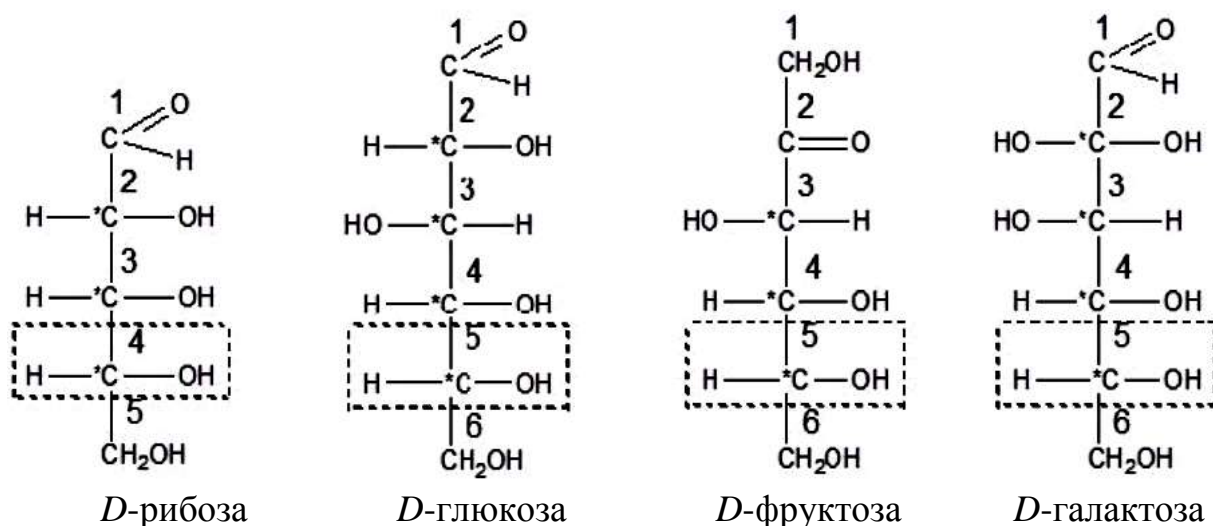


Рис. 51. Структура моносахарида

По второму признаку классификации углеводы бывают:

- **простыми**, состоящими из одной молекулы или структурной единицы (моносахариды);

• **сложными**, включающими множество молекул (олигосахариды, полисахариды) (табл. 23).

Таблица 23

Классификация углеводов

Виды	Формула	Характеристика	Примеры
Моносахариды	$C_n(H_2O)_n$	Состоят из одной структурной единицы. Входят в состав ДНК, РНК, АТФ. В зависимости от открытой группы выделяют кетозы (R_1-CO-R_2) и альдозы ($R-CHO$)	Глюкоза, фруктоза, рибоза
Олигосахариды	$C_mH_{2n}O_n$	Состоят из 2-10 моносахаридов. Могут включать одинаковые моносахаридные остатки (гомоолигосахариды) или разные (гетероолигосахариды)	Сахароза, лактоза, мальтоза
Полисахариды	$C_nH_{2m}O_m$	Состоят из множества моносахаридов (от 10 до нескольких тысяч)	Целлюлоза, хитин, крахмал

Полисахариды, в свою очередь, делятся на *гомополисахариды*, состоящие из остатков одного и того же моносахарида и *гетерополисахариды*, состоящие из остатков различных моносахаридов. Отдельную группу составляют углеводсодержащие смешанные биополимеры.

Гликемический индекс

Гликемический индекс (ГИ) был введен в 1981 году доктором Дэвидом Дженкинсом из Торонто и представляет собой число, которое указывает на степень повышения уровня глюкозы в крови (уровня гликемии) в результате употребления того или иного продукта питания. Значение ГИ измеряется по шкале от 1 до 100. ГИ для всех исследованных продуктов питания определены относительно реакции организма на съеденную чистую глюкозу (100 – характеризует влияние глюкозы).

Высокий гликемический индекс продукта означает, что в результате его переваривания подъём уровня глюкозы в крови будет значительным.

Условно все углеводсодержащие продукты можно разделить на три группы:

1. С низким ГИ (ГИ ≤55): большинство фруктов и овощей, бобовые, минимально обработанное зерно, нежирные молочные продукты, орехи.

2. Со средним ГИ (ГИ = 56–69): белый и сладкий картофель, кукуруза, белый рис, кускус, манная и другие каши из очень переработанной пшеницы.

3. С высоким ГИ (ГИ ≥ 70): белый хлеб, рисовые лепешки, сладкая выпечка, готовые сухие завтраки.

Важно понимать, что **гликемический индекс не является постоянной величиной**. Его значение зависит от ряда параметров: происхождение, сорт и разновидность продукта (для злаковых, фруктов), степень созревания (для фруктов), термическая и гидротермическая обработка, вид переработки продукта (дробление, измельчение до муки), а также индивидуальные особенности организма каждого человека и другие факторы (рис. 52).



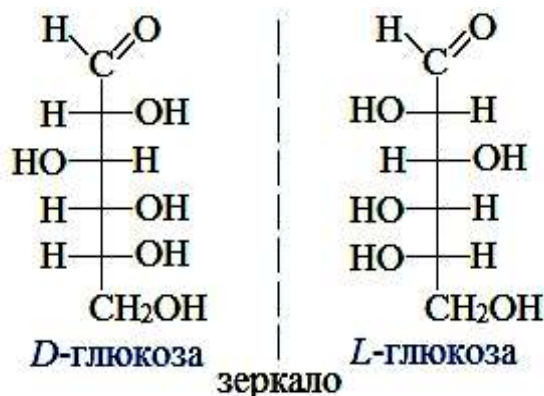
Рис. 52. Углеводы

17.1. Моносахариды

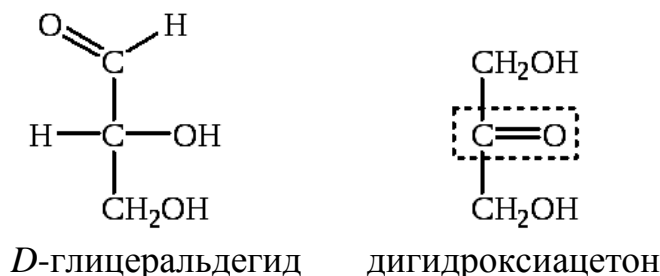
Пространственные конфигурации моносахаридов. *D*- и *L*-ряды

Моносахариды содержат асимметрические углеродные атомы: тетразы – два асимметрических углеродных атома, пентозы – три, гексозы – четыре.

Моносахариды изображаются в виде *проекционных формул Фишера*. Например, природной *D*-глюкозе соответствует синтетически полученный антипод:



Так, один асимметрический атом углерода есть у глицеринового альдегида, являющегося первым и единственным представителем ряда *альдотриоз*. Соответственно, первым и единственным представителем ряда *кетотриоз* является дигидроксиацетон.



У молекулы дигидроксиацетона нет хиральных центров, в отличие от глицеринового альдегида, поэтому он не имеет оптических изомеров.

Циклические структуры моносахаридов

Использование проекций Фишера для описания строения циклических форм не очень удобно, так как они не отражают в полной мере геометрию цикла. Пространственное строение циклических форм принято описывать при помощи формул Хеуорса. Шестичленные кольца сахаров называют *пиранозами*, а пятичленные – *фуранозами* (рис. 53).

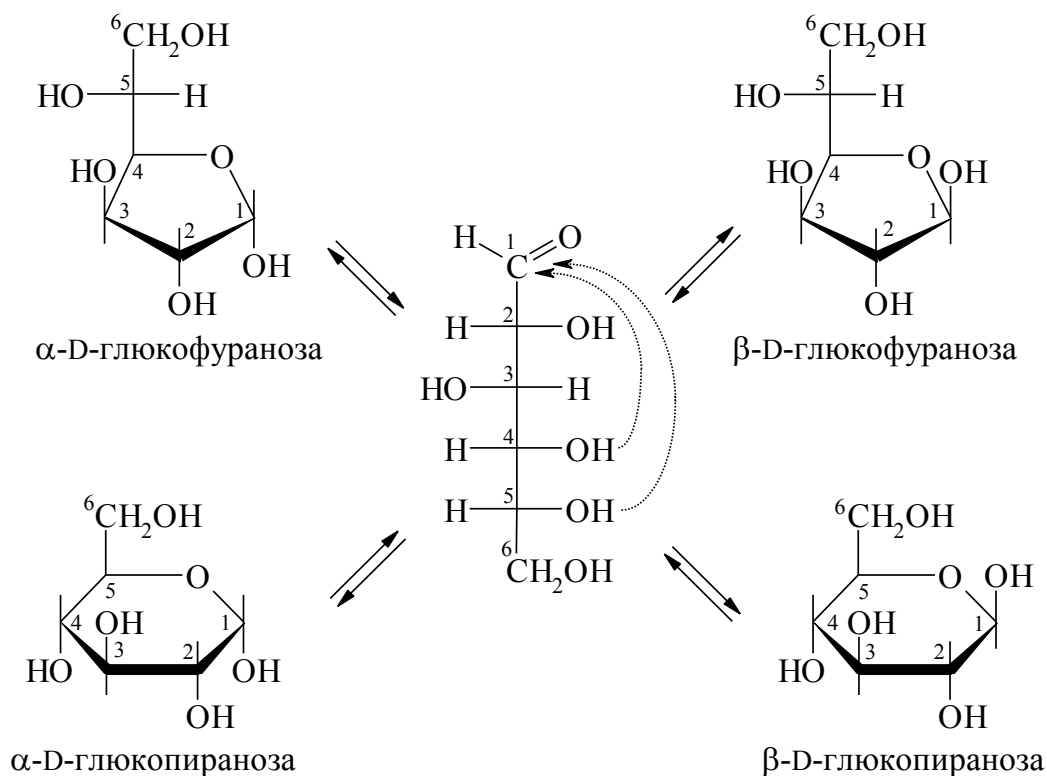


Рис. 53. Цикло-оксо-таутомерия *D*-глюкозы

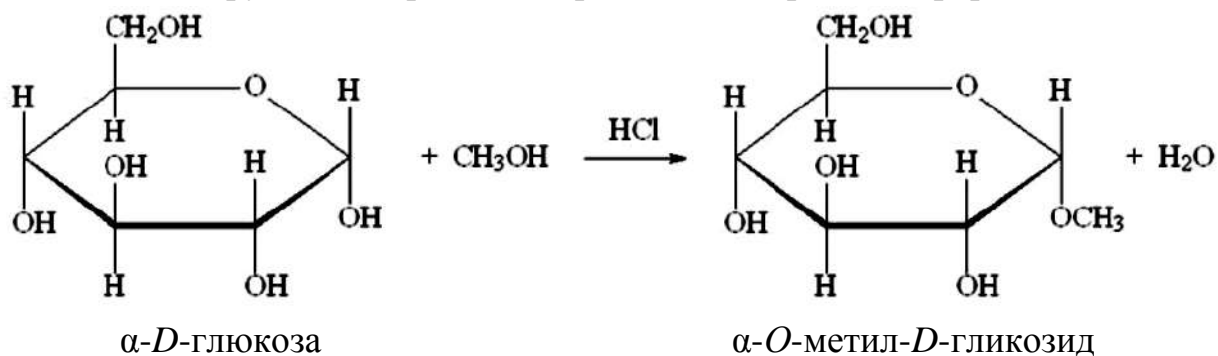
Гидроксил при первом углеродном атоме, образующийся в результате циклизации, называется *полуацетальным*.

Химические свойства моносахаридов

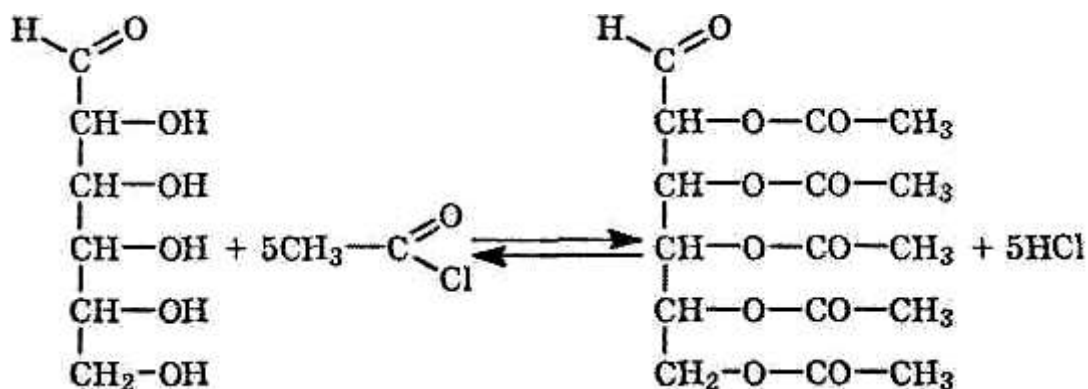
Являясь типичным представителем альдогексоз, глюкоза обладает химическими свойствами, характерными одновременно и для **многоатомных спиртов** и для **альдегидов**.

Свойства, обусловленные наличием в молекуле гидроксильных групп

1. **Алкилирование** – замещение водорода в гидроксиде на алкильный радикал. Реагирует со спиртами с образованием простых эфиров.

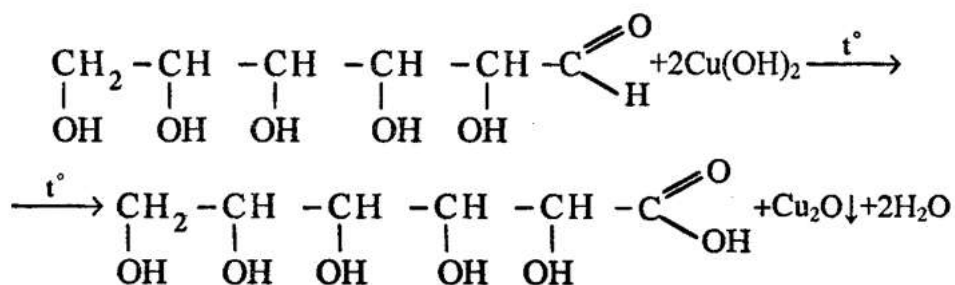


2. **Ацилирование или реакция этерификации**. Реагирует с карбоновыми кислотами и их производными с образованием сложных эфиров, то есть пять гидроксильных групп глюкозы реагируют с кислотами аналогично спиртам.



Свойства, обусловленные наличием карбонильной группы

Глюкоза легко окисляется и образует глюконовую кислоту, при этом восстанавливая серебро из аммиачного раствора оксида серебра и медь(II) до меди(I) (**качественная реакция на альдегидную группу**):



Специфические свойства

1. Глюкоза подвергается **биохимическому брожению**:

- а) спиртовое брожение;
- б) молочнокислое брожение;
- в) маслянокислое брожение.

Мутаротация (от лат. «*muto*» – изменяю и «*rotatio*» – вращение) – изменение величины оптического вращения растворов оптически активных соединений вследствие взаимного перехода аномеров вещества друг в друга. Характерна для моносахаридов, восстанавливающих олигосахаридов и др.

17.2. Дисахариды

Дисахариды – это сахароподобные сложные углеводы, молекулы которых при гидролизе распадаются на две молекулы моносахаридов. Дисахариды содержатся в продуктах природного происхождения (рис. 54):

- в виде сахарозы (*свекловичный сахар*) в большом количестве, до 28 %, – в сахарной свёкле и сахарном тростнике;
- в форме лактозы (*молочный сахар*) – в молоке;
- в виде трегалозы (*грибной сахар*) – в грибах, в дрожжах, высших растениях;
- в виде мальтозы (*солодовый сахар*) образуется при частичном гидролизе крахмала и др.



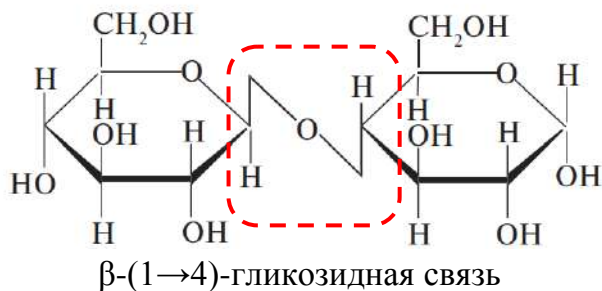
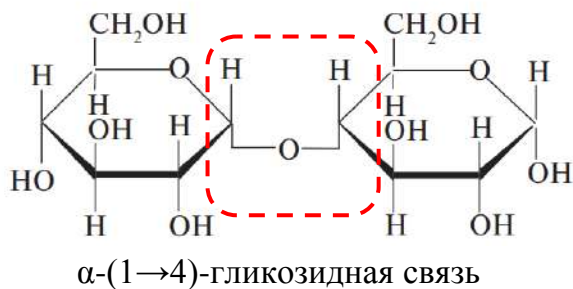
Рис. 54. Дисахариды в продуктах природного происхождения

К особенностям строения дисахаридов нужно отнести:

- тип гликозидной связи, соединяющей остатки моносахаридов (α - или β -),
- наличие (отсутствие) полуацетального гидроксила.

Гликозидная связь – это тип ковалентной связи, которая соединяет молекулу сахара с другой молекулой, часто с другим сахаром. Гликозидная связь образуется между полуацетальной группой сахара (или производной сахара) и гидроксильной группой органического соединения, например, спирта.

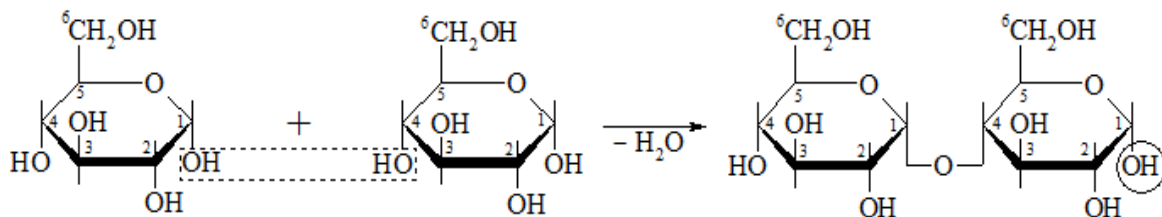
Ниже показано образование гликозидной связи между молекулами α - и β -глюкозы в дисахаридах:



Различают дисахариды двух типов: *восстанавливающие* (редуцирующие) и *невосстанавливающие*.

У *восстанавливающих дисахаридов* связь между моносахаридными остатками образована за счёт полуацетального гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила (чаще всего при четвёртом атоме углерода) второй молекулы. Примеры: *мальтоза*, *лактоза*. В растворе они находятся в таутомерных формах: циклической (полуацетальной) и гидроксикарбонильной (альдегидной).

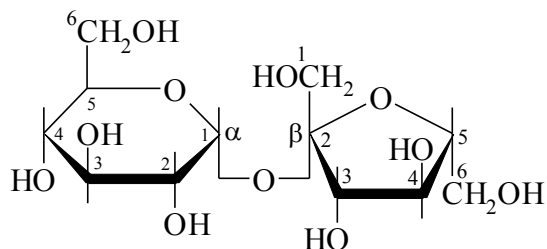
Молекула мальтозы состоит из двух молекул *D*-глюкозы:



У *невосстанавливающих дисахаридов* связь между моносахаридами образована с участием обоих полуацетальных гидроксидов.

Поэтому невосстанавливающие дисахариды не могут переходить в другие таутомерные формы. Примеры: *сахароза* (*свекловичный сахар*) и *трегалоза* (*грибной сахар*).

Сахароза:



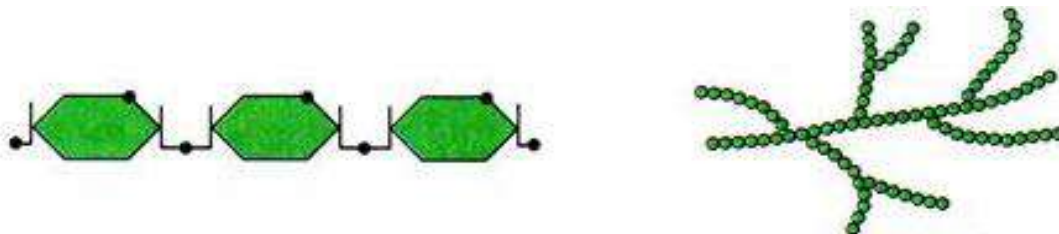
17.3. Важнейшие представители полисахаридов

Полисахаридам, как и другим биополимерам (белкам и нуклеиновым кислотам), свойственны два типа организации макромолекул:

- определенная последовательность мономерных звеньев описывает первичную структуру биополимера;
- пространственное расположение полимерной цепи характеризует вторичную структуру.

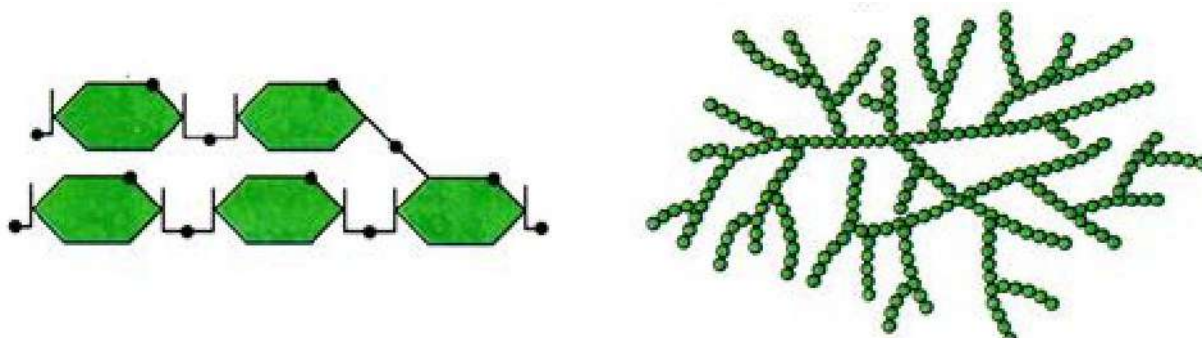
Гомополисахариды

Крахмал представляет собой комплекс двух гомополисахаридов: линейного – амилозы и разветвленного – амилопектина, общая формула которых $(C_6H_{10}O_5)_n$. Как правило, содержание амилозы в крахмале составляет 10–30 %, амилопектина – 70–90 %. Крахмал находит широкое применение во многих отраслях пищевой промышленности, а также в медицине, фармации, биотехнологии.



Декстраны – гомополисахариды, которые получают действием ферментов декстран-сахараз, продуцируемых некоторыми бактериями родов *Leuconostoc* и *Streptococcus* при культивировании на растворах сахарозы. Высокомолекулярные декстраны применяются для восполнения объема циркулирующей крови при кровопотерях, шоках различного генеза.

Гликоген – полисахарид, широко распространенный в тканях животных, близкий по своему строению к амилопектину. Молекула гликогена, как и молекула амилопектина, построена из сильно разветвленных цепочек (разветвление через каждые 3–4 звена) с общим количеством глюкозных остатков 5000–50 000 (молекулярная масса 1–10 млн).



Целлюлоза (клетчатка) представляет собой неразветвленный полисахарид, состоящий из β -(1→4)-связанных остатков *D*-глюкозы. Она выполняет

роль опорного материала растений, из нее строится жесткий скелет стеблей, листьев. В чистом виде она известна в виде ваты и фильтровальной бумаги. Число моносахаридных звеньев достигает 10000–14000, что соответствует молекулярным массам около 2 млн.



Гетерополисахариды

Круг гетерополисахаридов значительно шире, чем гомополисахаридов, поскольку их молекулы включают моносахаридные звенья двух или более типов.

Пектинами, или пектиновыми веществами, называют растительные полисахариды, главным моносахаридным компонентом которых является *D*-галактуроновая кислота. Пектиновые вещества содержатся в большом количестве в ягодах, плодах, клубнях.

Инулин – высокомолекулярный углевод, растворимый в воде, осаждающийся из водных растворов при добавлении спирта. Содержится в большом количестве в клубнях земляной груши и георгина, в корнях одуванчика. Применяется в медицине в качестве пребиотика, а также в пищевых подсластителях, производимых различными компаниями для диетического питания.

Альгиновые кислоты – это кислые полисахариды, содержащиеся в бурых водорослях (их название происходит от лат. «*alga*» – водоросль).

Мукополисахариды (от лат. «*mucis*» – слизь) – гетерополисахариды, линейные молекулы которых построены из повторяющихся дисахаридных блоков, каждый из которых включает остатки аминсахара и уроновой кислоты. Мукополисахариды выполняют опорно-двигательные функции, обладают бактерицидными свойствами.

Гиалуроновая кислота состоит из дисахаридов *N*-ацетилглюкозамина и глюкуроновой кислоты. Удерживает воду, образует цемент, регулирует проницаемость тканей, задерживает микробы. Содержится в коже, стекловидном теле, хрящах.

Хондроитин-4 и *6*-сульфаты состоят из глюкуроновой кислоты и *N*-ацетилгалактозамин-4 и 6-сульфата. Содержатся в хряще, коже, сухожилиях, связках, артериях, роговице глаза. Хондроитинсульфаты являются важным составным компонентом агрекана – основного протеогликана хрящевого матрикса.

Кератансульфат состоит из галактозы и *N*-ацетилгалактозамина. Содержится в роговице, в хряще.

Дерматансульфат состоит из идуроновой кислоты и *N*-ацетил-галактозаминсульфата. Обладает антикоагулянтными свойствами, имеют высокое сродство с липопротеинами низкой плотности.

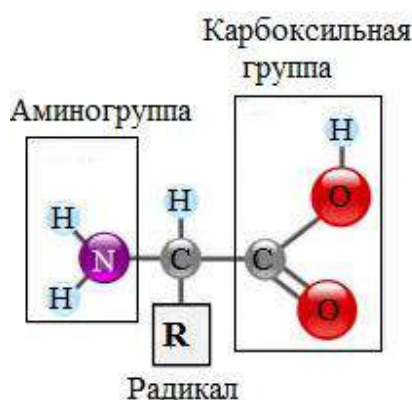
Гепарин – важный компонент противосвёртывающей системы крови (его применяют как антикоагулянт при лечении тромбозов). Он синтезируется тучными клетками и находится в гранулах внутри этих клеток. Наибольшие количества гепарина обнаруживаются в лёгких, печени и коже.

Вопросы для самоконтроля

1. Общая характеристика и классификация углеводов.
2. Моносахариды, их стереоизомерия (*D*- и *L*-ряды).
3. Цикло-оксотаутомерия. Формулы Хеуорса, мутаротация.
4. Химические свойства моносахаридов: реакции по $>C=O$, *ОН*-связи.
5. Гликозидный гидроксил. Пентозы (ксилоза, рибоза) и гексозы (глюкоза, фруктоза, галактоза).
6. Олигосахариды. Дисахариды: лактоза, сахароза (строение, состав, цикло-оксотаутомерия).
7. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Виды *O*-гликозидной связи.
8. Полисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза, декстрины.
9. Гетерополисахариды и их роль в биологии и медицине.

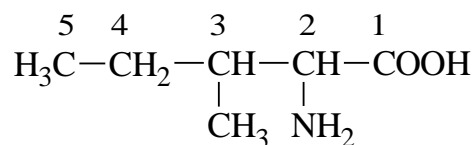
18. АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Аминокислотами называют бифункциональные производные углеводов, которые содержат карбоксильную группу $-COOH$ и аминогруппу $-NH_2$.



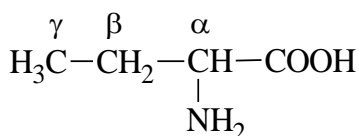
Номенклатура

По систематической номенклатуре аминокислоты называют, по соответствующей карбоновой кислоте добавляя приставку *амино-*. Положение аминогруппы в углеродной цепи указывают цифрой:

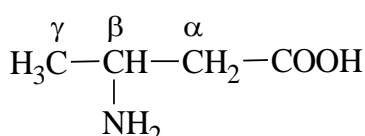


2-амино-3-метилпентановая
кислота

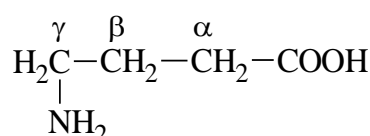
В зависимости от положения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе различают α , β , γ и так далее аминокислоты:



α -аминомасляная
кислота



β -аминомасляная
кислота



γ -аминомасляная
кислота

Все природные аминокислоты содержат аминогруппу только в α -положении и имеют общую формулу $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ (рис. 55):

Помимо систематической, для природных аминокислот широко распространена тривиальная номенклатура (аланин, валин, лизин и т.д.). Иногда запись аминокислот осуществляют, используя трёхбуквенные сокращения (Ala, Val, Lys и др.) (табл. 24).

Таблица 24

**Сокращённое обозначение свободных аминокислот
и их остатков в составе белков и пептидов**

Сокращённое обозначение	Название аминокислоты	Название аминокислотного остатка
Ала (Ala)	аланин	аланил-
Арг (Arg)	аргинин	аргинил-
Асн (Asn)	аспарагин	аспарагинил-
Асп (Asp)	аспарагиновая кислота (аспартат)	аспартил-
Вал (Val)	валин	валил-
Гис (His)	гистидин	гистидил-
Гли (Gly)	глицин	глицил-
Глн (Gln)	глутамин	глутаминил-
Глу (Glu)	глутаминовая кислота (глутамат)	глутамил-
Иле (Ile)	изолейцин	изолейцил-
Лей (Leu)	лейцин	лейцил-
Лиз (Lys)	лизин	лизил-
Мет (Met)	метионин	метионил-
Про (Pro)	пролин	пролил-
Сер (Ser)	серин	серил-
Тир (Tyr)	тирозин	тирозил-
Тре (Thr)	треонин	треонил-
Три (Trp)	триптофан	триптофил-
Фен (Phe)	фенилаланин	фенилаланил-
Цис (Cys)	цистеин	цистеинил-

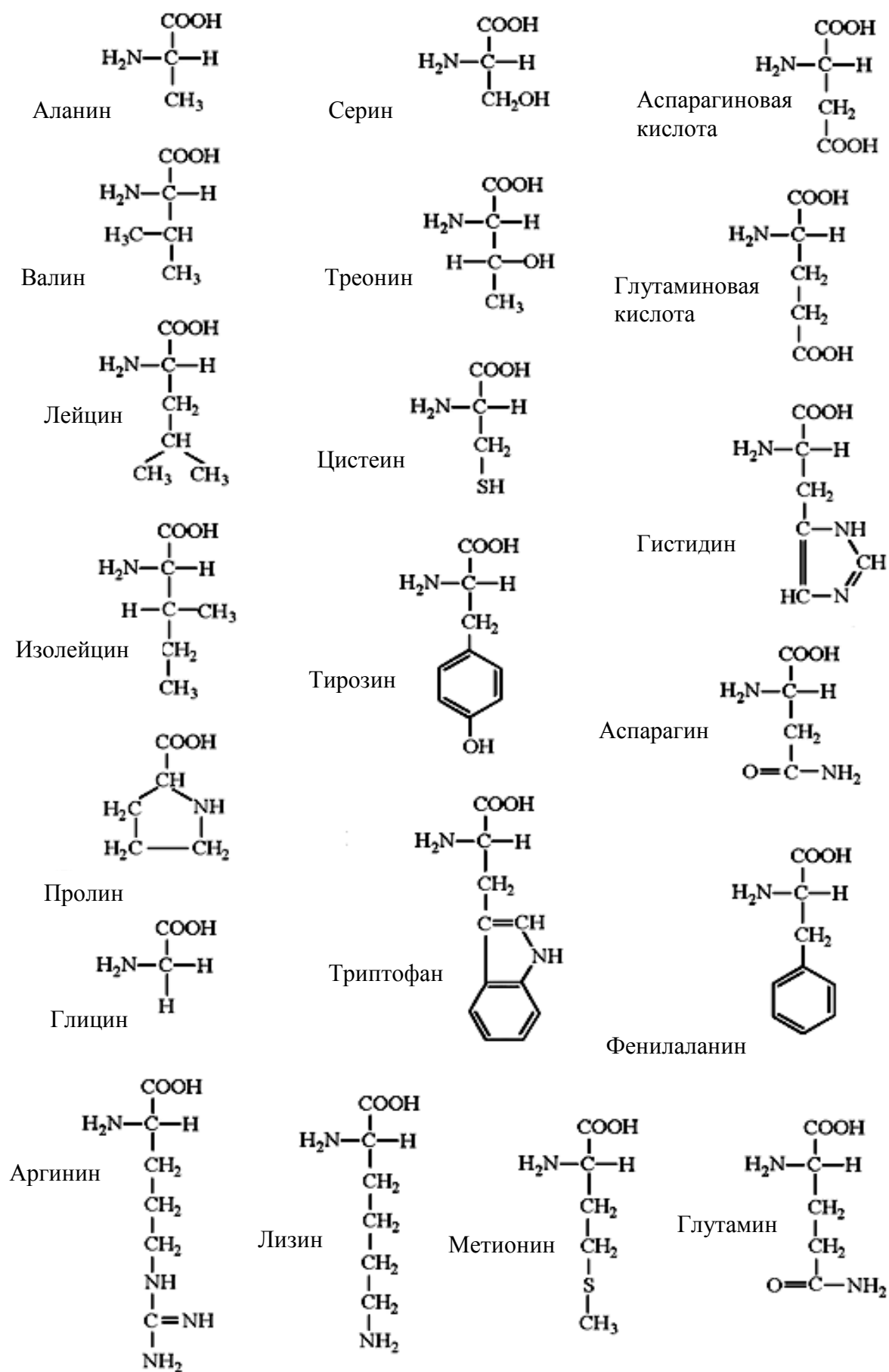


Рис. 55. Формулы аминокислот

Классификация аминокислот

1. Классификация по строению бокового радикала (функциональным группам).

Алифатические

- Моноаминомонокарбоновые: глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин.
- Оксимоноаминокарбоновые: серин, треонин.
- Моноаминодикарбоновые: аспартат, глутамат, за счёт второй карбоксильной группы несут в растворе отрицательный заряд.
- Амиды моноаминодикарбоновых: аспарагин, глутамин.
- Диаминомонокарбоновые: лизин, аргинин, несут в растворе положительный заряд.
- Серосодержащие: цистеин, метионин.

Ароматические: фенилаланин, тирозин, триптофан, (гистидин).

Гетероциклические: триптофан, гистидин, пролин.

Иминокислоты: пролин.

2. Классификация по полярности бокового радикала.

Неполярные: глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин, пролин, метионин, фенилаланин, триптофан.

Полярные незаряженные (заряды скомпенсированы): серин, треонин, цистеин, аспарагин, глутамин, тирозин.

Полярные заряженные отрицательно: аспартат, глутамат.

Полярные заряженные положительно: лизин, аргинин, гистидин.

3. Классификация по кислотно-основным свойствам.

Нейтральные: большинство.

Кислые: аспаргиновая и глутаминовая кислоты.

Основные: лизин, аргинин, гистидин.

4. Классификация по необходимости для организма.

Незаменимые необходимые аминокислоты, которые не могут быть синтезированы в том или ином организме, в частности, в организме человека. Поэтому их поступление в организм с пищей необходимо. Для большинства животных и человека незаменимыми аминокислотами являются: валин, изолейцин, лейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан, (аргинин, гистидин).

Заменимые

Для большинства животных и человека заменимыми аминокислотами являются: глицин, аланин, пролин, серин, цистеин, аспартат, аспарагин, глутамат, глутамин, тирозин.

Стереизомерия аминокислот

Все природные α -аминокислоты, кроме глицина ($\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$), имеют асимметрический атом углерода, а некоторые из них даже два хиральных центра, например, треонин. Таким образом, аминокислоты могут существовать в виде энантиомеров.

Природные аминокислоты, входящие в состав белков, относятся к *L*-ряду. *D*-формы аминокислот встречаются сравнительно редко, они синтезируются только микроорганизмами и называются «неприродными» аминокислотами. Большинство аминокислот *L*-ряда имеют сладкий вкус, а аминокислоты *D*-ряда – горькие или безвкусные.

Без участия ферментов самопроизвольный переход *L*-изомеров в *D*-изомеры с образованием рацемической смеси осуществляется в течение достаточно длительного промежутка времени.

Рацемизация каждой *L*-кислоты при данной температуре идет с определенной скоростью. Это обстоятельство можно использовать для установления возраста людей и животных. Так, например, в твердой эмали зубов имеется *дентин*, в котором *L*-аспартат переходит в *D*-изомер при температуре тела человека со скоростью 0,01 % в год. В период формирования зубов в дентине содержится только *L*-изомер, поэтому по содержанию *D*-аспартата можно рассчитать возраст человека или животного.

Изоэлектрическая точка аминокислот

Изменение суммарного заряда аминокислот с анионными и катионными группами в радикале в зависимости от *pH* среды приведено ниже. Сравним с аминокислотами, в радикале которых нет диссоциирующих групп.

В сильноокислом растворе имеется значительный избыток катионов, а в сильно щелочном – избыток анионов.

Если раствор аминокислоты поместить в электрическое поле, то в зависимости от активной реакции среды будет наблюдаться следующая картина: в кислой среде ион аминокислоты мигрирует к катоду, а в щелочной – к аноду.

Если при определенном *pH* среды концентрация катионов станет равной концентрации анионов, то никакого движения аминокислоты происходить не будет.

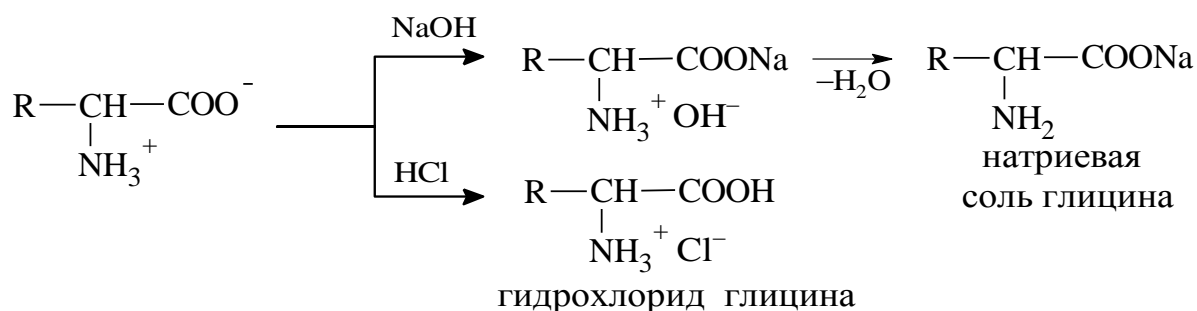
Среда		
Сильнокислая	Нейтральная	Сильнощелочная
<i>I. Аминокислоты с недиссоциирующими радикалами</i>		
$\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	$\xleftarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$	$\xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
Заряд: +1	0	-1
<i>II. Аминокислоты, содержащие в радикале анионные группы</i>		
$\text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$\xleftarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{N}^+-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{COO}^-}{\text{CH}}}-\text{COO}^-$	$\xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{COO}^-}{\text{CH}}}-\text{COO}^-$
Заряд: +1	-1	-2
<i>III. Аминокислоты, содержащие в радикале катионные группы</i>		
$\text{H}_3\text{N}^+-\underset{(\text{CH}_2)_4}{\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	$\xleftarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{N}^+-\underset{(\text{CH}_2)_4}{\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}}-\text{COO}^-$	$\xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{N}-\underset{(\text{CH}_2)_4}{\text{CH}}-\text{COO}^-$
Заряд: +2	+1	-1

Если общий заряд молекулы аминокислоты равен 0, то аминокислота находится в **изоэлектрическом состоянии**. Величина *pH*, при которой заряд аминокислоты равен нулю, называется **изоэлектрической точкой** (ИЭТ, *pI*).

Химические свойства аминокислот

Амфотерность аминокислот

Наличие в молекуле аминокислоты функциональных групп кислотного и основного характера обуславливает амфотерность аминокислот:

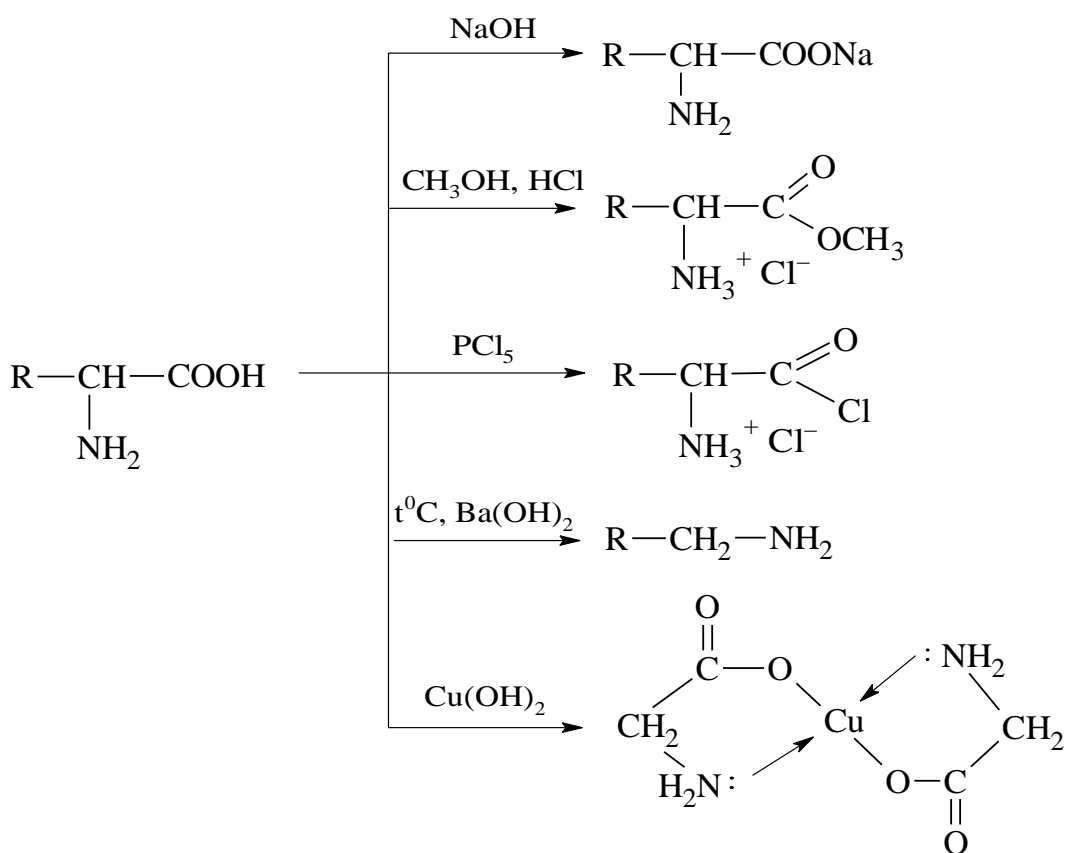


Аминокислоты, будучи гетерофункциональными соединениями, должны проявлять свойства как одной, так и другой функциональной группы.

Реакции карбоксильной группы

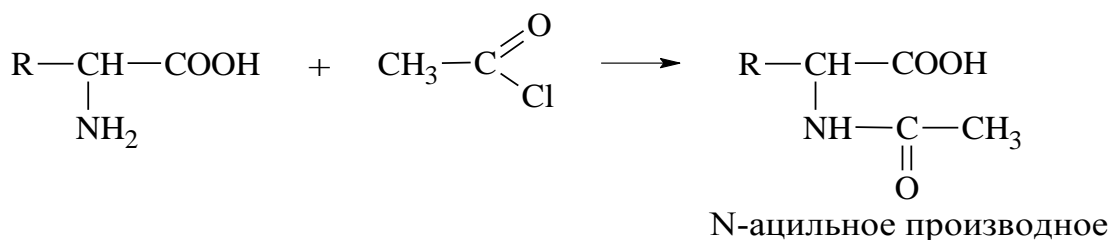
Со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) α-аминокислоты образуют хорошо кристаллизующиеся хелатные соли меди (II), окрашенные в синий цвет; α-аминокислоты вступают в реакцию этерификации; дают хлорангидриды, причем только в виде солей; в лабораторных условиях при нагревании аминокислоты с Ba(OH)₂ получают первичные амины.

Основные реакции *карбоксильной группы* аминокислот можно представить следующей схемой:



Реакции аминогруппы

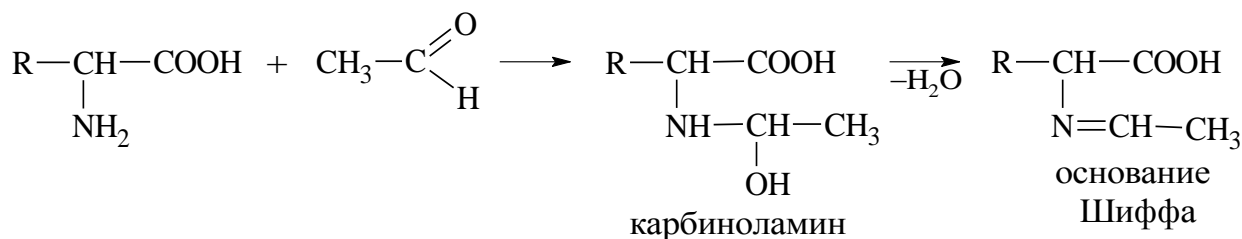
Реакцию ацилирования можно рассматривать как процесс ацилирования аминогруппы хлорангидридами или ангидридами кислот:



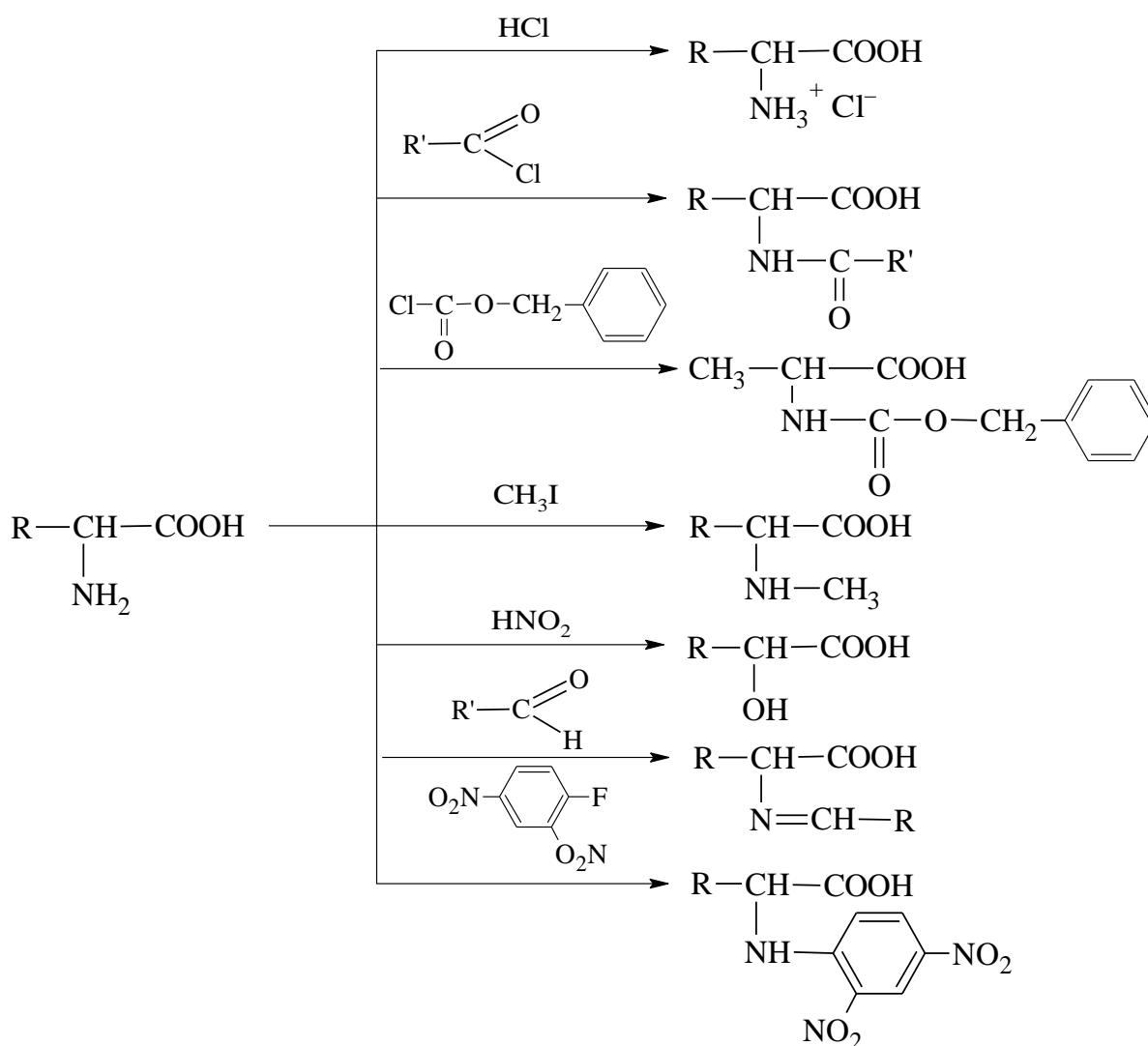
Алкилирование аминокислот чаще всего проводят йодистыми алкилами.

При взаимодействии α -аминокислоты с азотистой кислотой, как и в случае алифатических первичных аминов – выделяется азот, а амино-группа замещается на гидроксильную группу. По объёму выделившегося азота определяют количество α -аминокислоты, вступившей в реакцию (метод Ван-Слайка).

α -Аминокислоты, подобно первичным аминам, реагируют с альдегидами, образуя замещенные имины (основания Шиффа). Реакция протекает через стадию образования карбиноламинов.

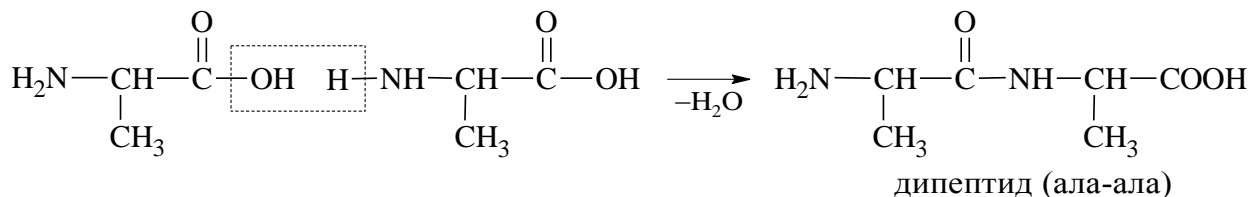


Основные реакции *аминогруппы* аминокислот можно представить следующей схемой:

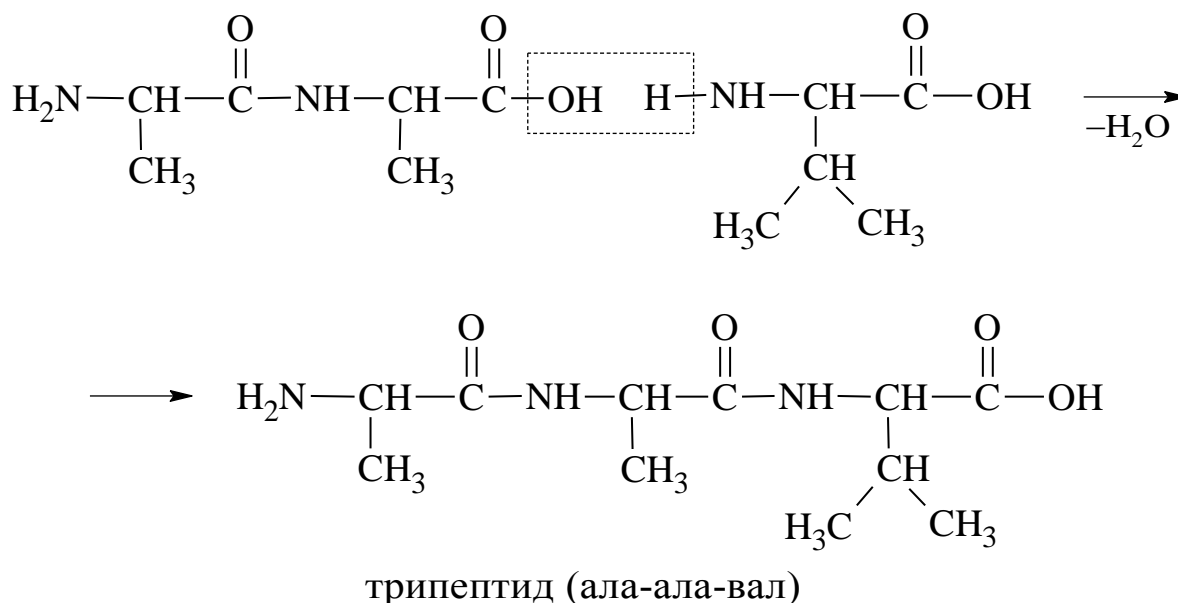


Специфические реакции α -аминокислот

1. Образование пептидов – реакция ацилирования одной аминокислоты другой аминокислотой:

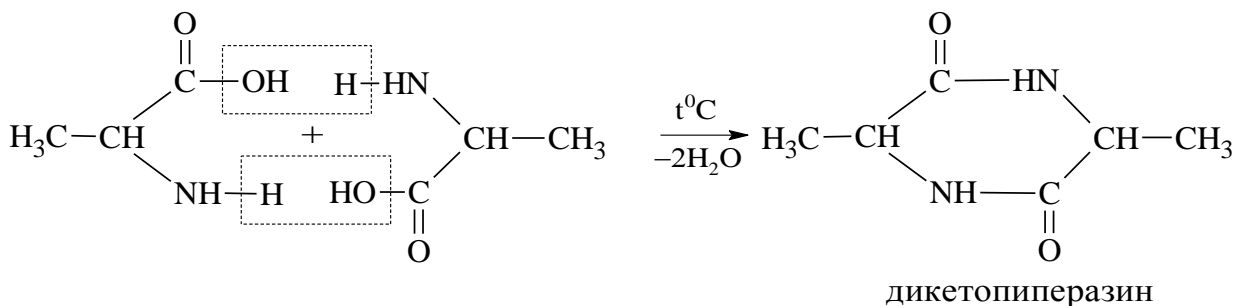


Затем дипептид присоединяет следующую молекулу аминокислоты, образуя трипептид, и так далее:



2. Межмолекулярная циклизация – образование дикето-пиперазинов.

При отщеплении двух молекул воды от двух молекул аминокислот образуется циклический дипептид – дикетопиперазин:

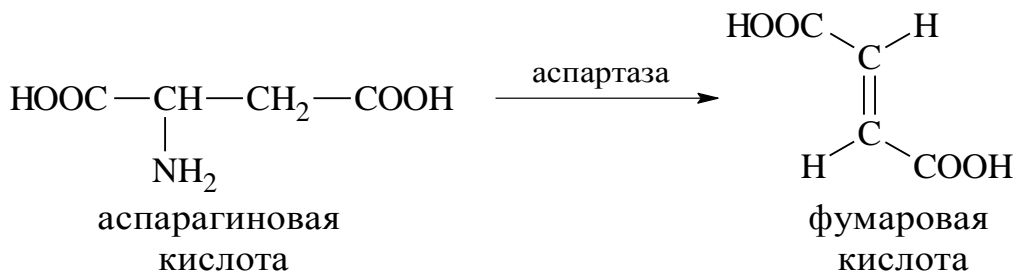


Реакции аминокислот *in vivo*

1. Дезаминирование аминокислот

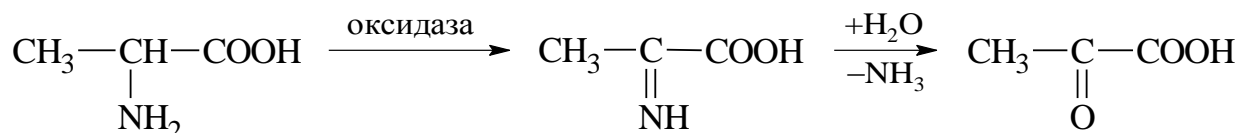
В организме дезаминирование может осуществляться как неокислительным, так и окислительным путём.

Неокислительное дезаминирование встречается, в основном, у бактерий и грибов. Например, превращение аспарагиновой кислоты в фумаровую под действием фермента аспартазы.

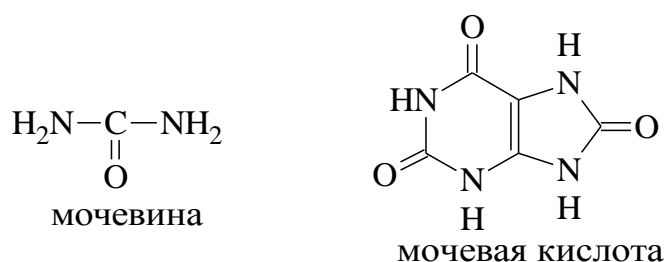


Окислительное дезаминирование – протекает при участии фермента оксидазы. Окислительное дезаминирование осуществляется через стадию образования промежуточного имина.

Рассмотрим процесс превращения аланина в пировиноградную кислоту.



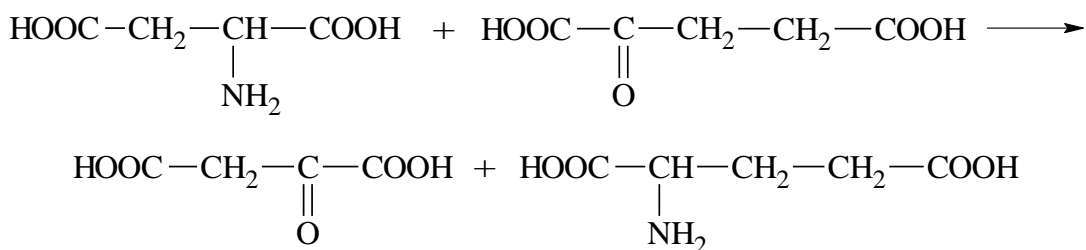
Реакции дезаминирования позволяют организму удалять избыток аминокислот, однако при этом повышается концентрация нежелательных азотистых веществ. Высокие концентрации аммиака и его производных токсичны для организма, который поэтому стремится освободиться от них, выделяя лишний азот в виде мочевины или мочевой кислоты.



Мочевая кислота образуется в организме взрослого человека в качестве побочного продукта. Высокое содержание мочевой кислоты приводит к мочекаменной болезни. Мочевая кислота в виде кристаллов моноводной соли образует камни в почках и в мочевом пузыре.

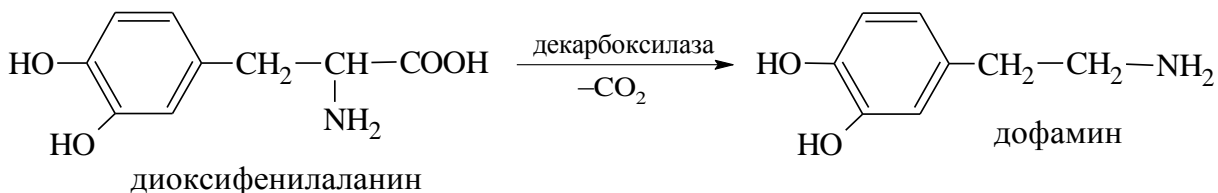
2. Переаминирование (трансаминирование)

Реакция сводится к взаимопревращению аминогруппы и карбонильной группы под действием ферментов *трансаминаз*. Рассмотрим реакцию взаимопревращения аспарагиновой кислоты и α-кетоглутаровой в щавелевоуксусную и глутаминовую кислоты:

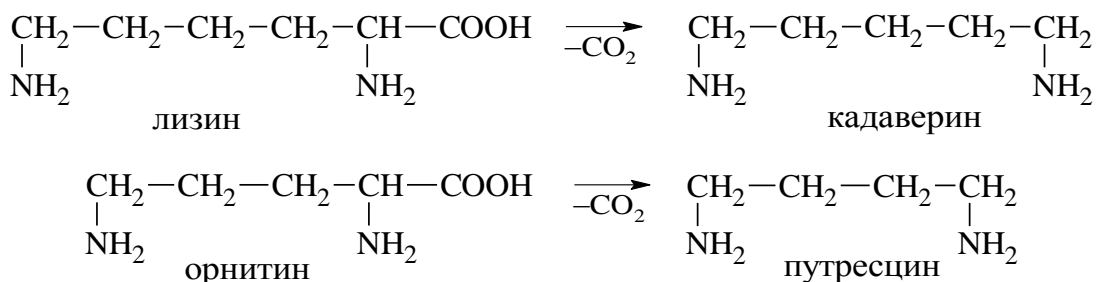


3. Декарбоксилирование аминокислот

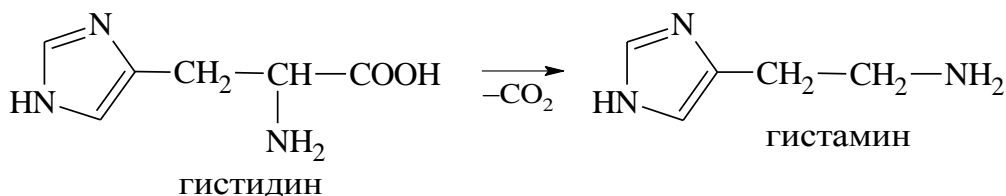
Декарбоксилирование *in vivo* – это путь образования биогенных аминов. В организме эта реакция катализируется ферментами – декарбоксилазами. Некоторые амины обладают ярко выраженной биологической активностью. Интересной, например, является реакция образования дофамина при декарбоксилировании диоксифенилаланина, поскольку дофамин – это биологический предшественник адреналина.



В реакции декарбоксилирования, которая протекает при гниении белков, лизин и орнитин, образуют диамины: кадаверин и путресцин.



Ярко выраженной биологической активностью обладает амин, образующийся при декарбоксилировании гистидина:

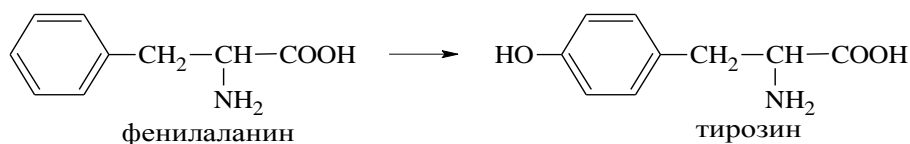


Гистамин является медиатором аллергии: он расширяет все периферические сосуды, что приводит к резкому падению артериального давления, нарушает проницаемость сосудистой стенки, что может быть одной из причин появления отеков, вызывает бронхоспазм и т.д. Группа препаратов, применяемых в медицине для уменьшения проявления аллергических реакций, так или иначе связанных с гистамином, была названа *антигистаминными препаратами*.

4. Реакции гидроксилирования и карбоксилирования

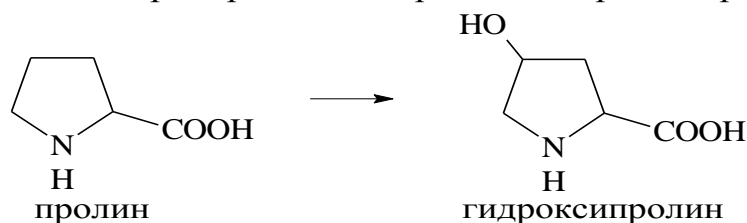
С помощью этих реакций в молекулу органического соединения вводится дополнительная гидроксильная или карбоксильная группы. Реакции протекают при участии соответствующих ферментов и приводят к образованию модифицированных аминокислот.

Гидроксилированием называют введение в молекулу органического соединения гидроксильной группы. Так, гидроксилирование фенилаланина приводит к образованию тирозина:



Отсутствие в организме фермента, катализирующего эту реакцию, приводит к тяжелому заболеванию – фенилкетонурии.

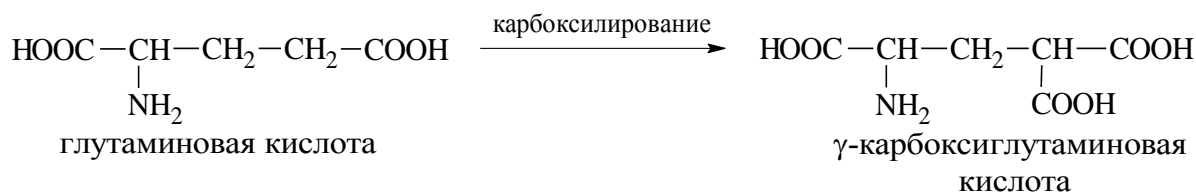
Значительный интерес представляет реакция гидроксилирования пролина:



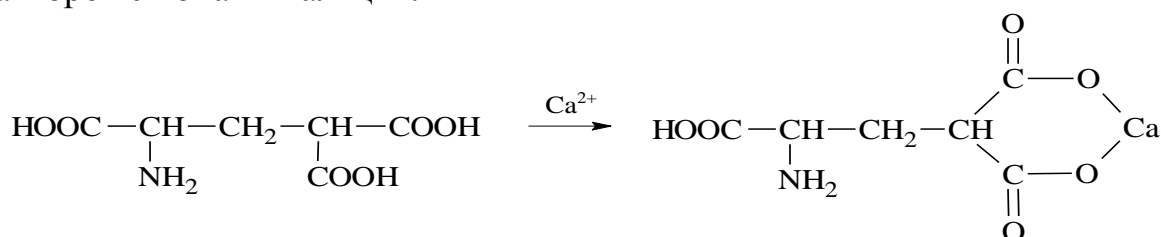
Гидроксилирование пролина необходимо для стабилизации тройной спирали коллагена, которая осуществляется за счет образования водородных связей.

При цинге нарушается гидроксилирование остатков пролина и лизина. В результате образуются менее прочные коллагеновые волокна, что приводит к хрупкости и ломкости кровеносных сосудов.

Карбоксилированием называют введение в молекулу органического соединения карбоксильной группы. Таким образом получают, например, γ -карбоксиглутаминовую кислоту:



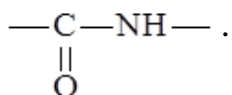
γ -Карбоксиглутаминовая кислота входит в состав белков, участвующих в процессах свертывания крови, так как две близлежащие карбоксильные группы в её структуре способствуют более полному связыванию белковых факторов с ионами кальция:



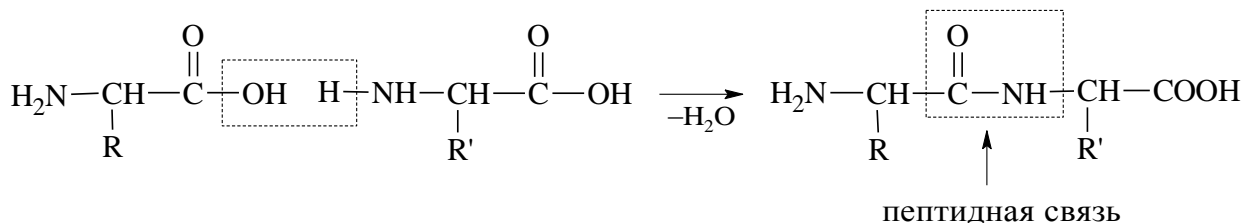
ПЕПТИДЫ

В 1888 году А. Я. Данилевский обратил внимание, что при добавлении сернокислой меди к сильнощелочному раствору белка образуются комплексные соединения меди с пептидными группировками, окрашенные в фиолетовый цвет. В этих же условиях такое же изменение окраски давал биурет, поэтому реакция была названа «биуретовой».

Было высказано предположение о том, что в белке должны существовать связи, подобные тем, которые имеются в биурете, а именно связи



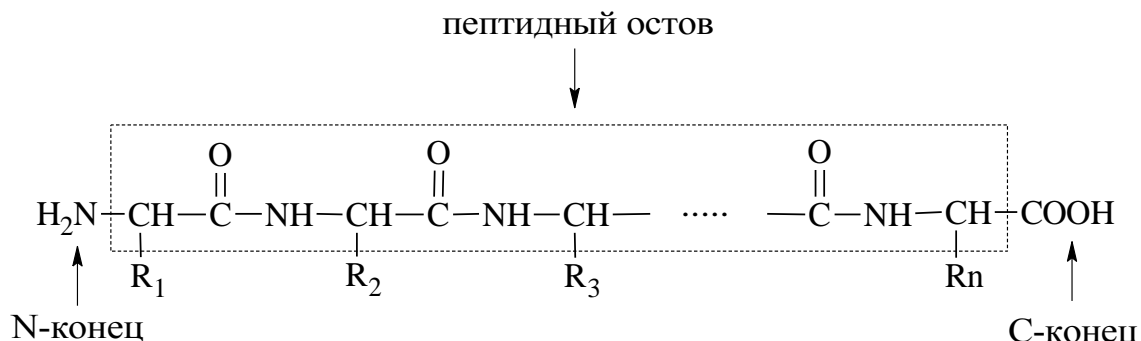
Наличие таких группировок в белке можно объяснить, только предполагая возможность протекания реакции поликонденсации между аминогруппой и карбоксильной группой аминокислот. В результате этой реакции образуется полиамид. Полиамиды, образованные α-аминокислотами, были названы *полипептидами*, а связь получила название *пептидной связи*.



Пептиды, содержащие до 10 аминокислотных остатков, называют *олигопептидами*. Пептиды, содержащие более 10 аминокислот, называют полипептидами. А полипептиды, содержащие более 50 аминокислотных остатков, обычно называют белками.

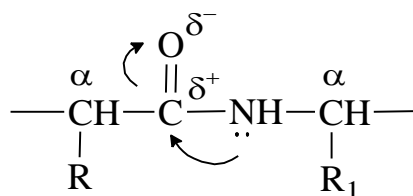
Строение полипептидной цепи и пептидной связи

Полипептидная цепь имеет следующий общий вид:



где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \dots, \text{R}_n$ — радикалы аминокислот, образующие боковую цепь.

В проявлении биологических функций пептидов и белков большую роль играет электронное и пространственное строение пептидной группы:

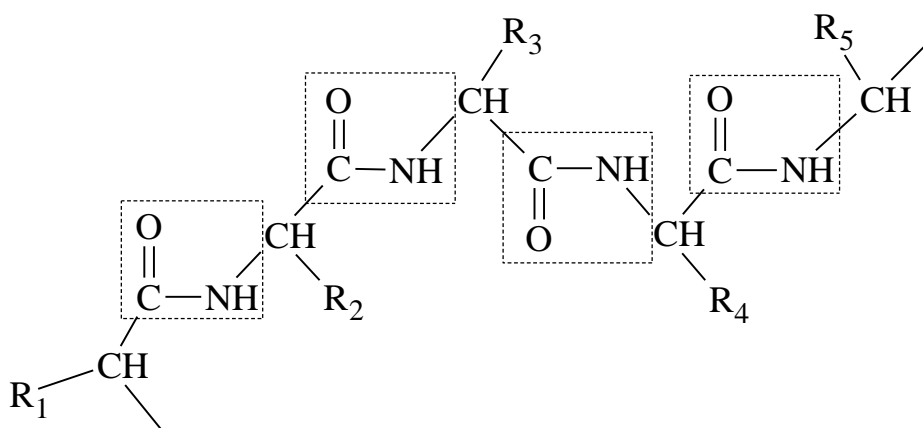


Наличие p - π -сопряжения в пептидной группе приводит к частичной двойственности связи $C-N$. Длина пептидной связи $C-N$ равна 0,132 нм, а длина связи $N-C_\alpha$ составляет 0,147 нм. Одинарная связь $C-N$ в пептидах примерно на 40 % имеет характер двойной связи, а двойная связь $C=O$ приблизительно на 40 % является одинарной.

Это обстоятельство приводит к двум важным последствиям:

- 1) иминогруппа ($-NH-$) пептидной связи не обладает заметно выраженной способностью отщеплять или присоединять протон;
- 2) свободное вращение вокруг связи $C-N$ отсутствует.

Частичная двойственность связи $C-N$ означает, что пептидная группа представляет собой плоский участок пептидной цепи. Плоскости пептидных групп расположены под углом друг к другу:



Вокруг связей $C-C_\alpha$ и $N-C_\alpha$ возможно вращение, хотя и ограниченное размерами и характером радикалов, что позволяет полипептидной цепи принимать различные конфигурации.

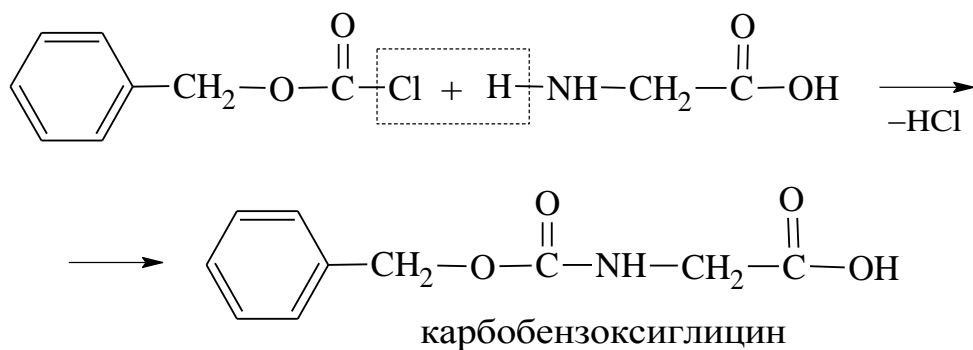
Номенклатура пептидов

При названии полипептида к названию всех аминокислотных остатков, кроме последнего, добавляют суффикс *-ил*, конечная аминокислота имеет окончание *-ин*. Например, пептид мет-асп-вал-про имеет полное название метиониласпарагилваллилпролин.

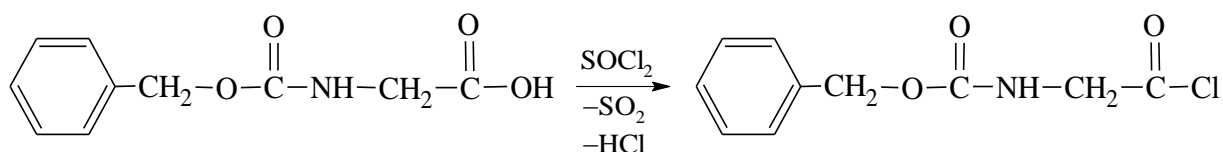
Синтез пептидов

Рассмотрим подробно синтез дипептида глицилаланина. Процесс складывается из следующих стадий:

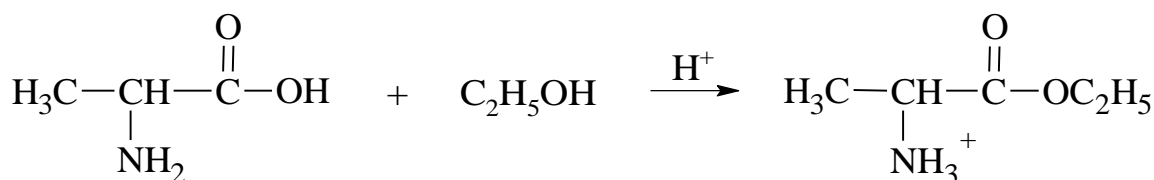
1) защита аминогруппы глицина:



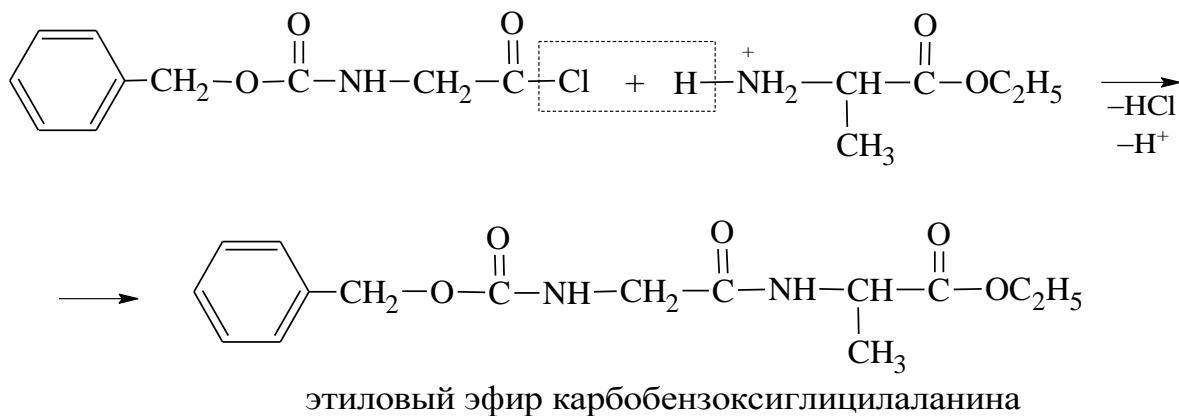
2) активация карбоксильной группы глицина (получение хлорангирида):



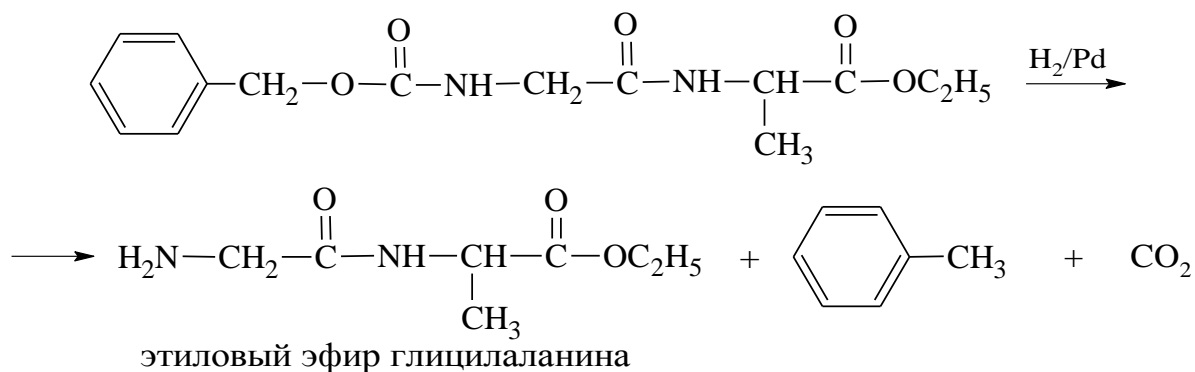
3) защита карбоксильной группы аланина (взаимодействие аланина с этиловым спиртом с образованием сложноэфирной группы):



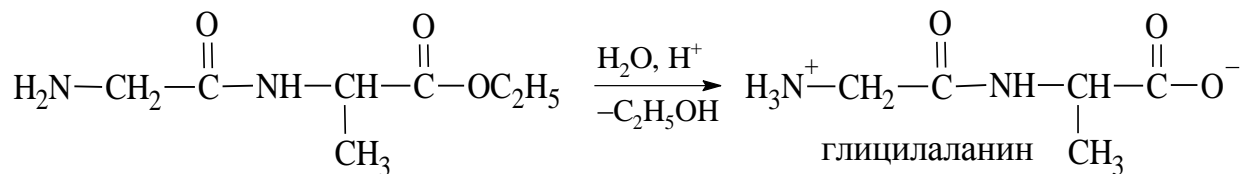
4) образование пептидной связи:



5) снятие защиты с аминогруппы:



б) гидролиз сложноэфирной группы:



БЕЛКИ

Классификация белков

Белки делят на две большие группы – простые (протеины) и сложные (протеиды) (схема 9).



Схема 9. Классификация белков

Простые белки состоят только из аминокислот, сложные состоят из простого белка и небелкового соединения, называемого *простетической группой*. Функцию этой группы могут выполнять различные углеводы, липиды, витамины, гормоны.

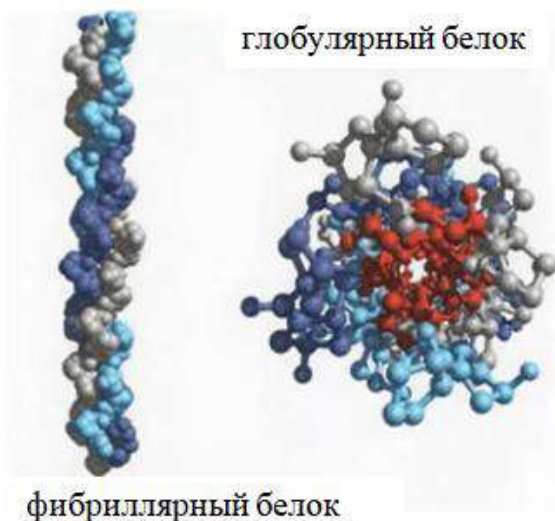


Рис. 56. Белки с разной формой молекул

В зависимости от укладки пептидных цепей в молекулах различают белки *глобулярные*, имеющие округлую или эллипсоидную форму и *фибриллярные*, имеющие форму тончайших нитей (рис. 56). Для удобства классификации белки, у которых отношение длины к ширине больше десяти, называют фибриллярными, а белки, для которых это отношение меньше десяти – глобулярными. Глобулярные белки встречаются в физиологических жидкостях и в тканях организма. Они растворимы

в воде и в слабых солевых растворах. Фибриллярные белки встречаются в сухожилиях, коже, мышцах, волосах. В большинстве случаев они не растворимы в воде.

Классификация сложных белков основана на химических особенностях их небелковых компонентов. Исходя из этого, сложные белки делят на фосфопротеиды, гликопротеиды, хромопротеиды, нуклеопротеиды и липопротеиды.

1) Фосфопротеиды характеризуются наличием фосфорно-эфирной связи, которая образуется в результате присоединения фосфатного остатка к гидроксогруппе серина и треонина.

2) Гликопротеиды – сложные белки, которые имеют в своем составе углеводы и производные углеводов: глюкуроновую кислоту, гексозамины.

3) Хромопротеиды – сложные белки, включающие окрашенные (от греч. «*chroma*» – краска) простетические группы, которыми могут быть железо (гемоглобин), медь (гемоцианины).

4) Нуклеопротеиды – сложные белки, в которых простетической группой являются нуклеиновые кислоты. Белковой частью нуклеопротеидов чаще всего бывают гистоны и протамины.

5) Липопротеиды – это комплексы, состоящие из белков и липидов (фосфатидов жиров). В отличие от липидов, липопротеиды растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях. Они встречаются в составе различных тканей, являясь важнейшим компонентом протоплазмы клеток, обнаруживаются в форменных элементах, плазме крови, яичном желтке, молоке. Особенно богата липопротеидами нервная ткань.

Структура белков

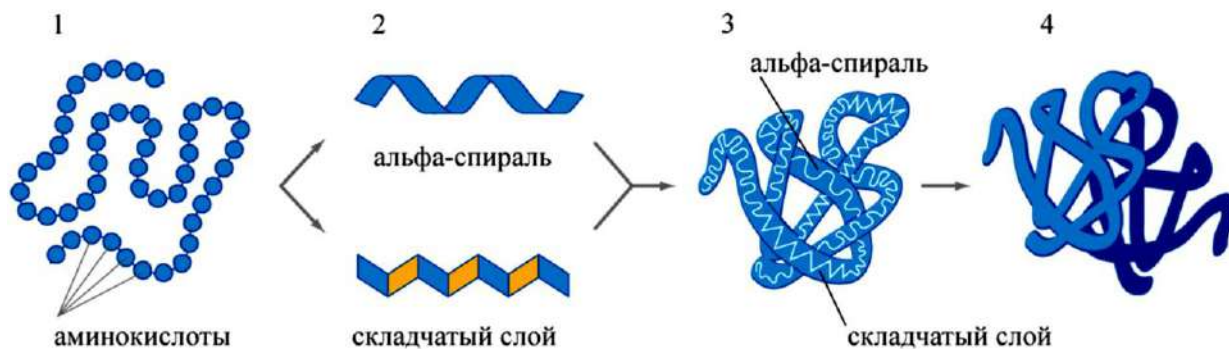


Рис. 57. Уровни структуры белков:

1 – первичная; 2 – вторичная; 3 – третичная; 4 – четвертичная

Структура белков – это расположение атомов молекулы белка в трёхмерном пространстве (рис. 57). Для того, чтобы осуществлять свои биологические функции, белки сворачиваются в одну или несколько особых пространственных конфигураций, обусловленных рядом нековалентных взаимодействий, таких, как водородные связи, ионные связи, силы Ван-дер-Ваальса.

*Строго определенная последовательность аминокислот, связанных пептидными связями, образует **первичную** структуру белка.*

Первичная структура каждого индивидуального белка матрицы закодирована в участке ДНК, называемом геном. В процессе синтеза белка информация, находящаяся в гене, сначала переписывается на м-РНК, а затем, используя м-РНК в качестве матрицы, на рибосоме происходит сборка первичной структуры белка. Каждый белок организма человека имеет уникальную для него первичную структуру. При нарушении аминокислотной последовательности белков возникают многие генетические болезни.

Конформация белков

Линейные пептидные цепи индивидуальных белков за счет взаимодействия функциональных групп аминокислот приобретают определенную пространственную трехмерную структуру, называемую **конформацией**. В белках различают два основных типа конформаций полипептидных цепей: вторичную и третичную структуру.

Вторичная структура

Вторичная структура белков – это пространственная структура, образующаяся в результате взаимодействий между функциональными группами, входящими в состав пептидного остова. При этом пептидные цепи могут приобретать регулярные структуры двух типов: α -спираль и β -складчатая структура.

1. α -Спираль.

Спираль определяется пространственным расположением следующих атомов аминокислот:

- 1) атомом углерода карбонильной группы;
- 2) α -углеродным атомом;
- 3) атомом азота α -аминогруппы.

Наиболее устойчивой из различных типов спиралей является правовращающая α -спираль, которая была впервые предложена в 1950 году Полингом и Кори на основании теоретических расчетов.

α -Спираль может образоваться как из *L*-аминокислот, так и из *D*-кислот, но все аминокислоты спирали должны быть одного стереохимического ряда.

В данном типе структуры пептидный остов закручивается в виде спирали за счет образования водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода аминогрупп, входящих в состав пептидных связей через четыре аминокислотных остатка. Водородные связи ориентированы вдоль оси спирали. На один виток α -спирали приходится 3,6 аминокислотных остатка. В образовании водородных связей участвуют практически все атомы кислорода и атомы водорода пептидных групп.

2. β -складчатая структура.

Другим типом организации полипептидной цепи является, так называемый, β -складчатый листок.

В отличие от α -спиралей, разрыв водородных связей, формирующих β -структуры, не вызывает удлинения полипептидных цепей. Как α -спираль, так и β -складчатый листок встречаются и в глобулярных, и в фибриллярных белках.

Третичная структура

Это трехмерная пространственная структура, образующаяся за счет взаимодействий между радикалами аминокислот, которые могут располагаться на значительном расстоянии друг от друга в полипептидной цепи.

При укладке полипептидная цепь белка стремится принять энергетически выгодную конформацию. Если белок растворим в воде, гидрофобные радикалы аминокислот объединяются внутри глобулы. Между ними возникают, так называемые, *гидрофобные взаимодействия*. Если эти радикалы близко прилегают друг к другу, между ними дополнительно возникают силы притяжения Ван-дер-Ваальса. В результате внутри молекулы формируется *гидрофобное ядро*. Гидрофильные радикалы стремятся образовать водородные связи с водой, и поэтому, в основном, располагаются на поверхности белковой молекулы.

В формировании третичной структуры белка участвуют связи:

1) *Ионные* – возникают между отрицательно заряженными карбоксильными группами радикалов аспарагиновой и глутаминовой кислот и положительно заряженными группами радикалов лизина, аргинина и гистидина.

2) *Водородные* – возникают между гидрофильными незаряженными группами (такими как $-OH$, $-CONH_2$, $-SH$).

3) *Дисульфидные связи* – образуются за счет взаимодействия SH -групп двух остатков цистеина, которые могут находиться далеко друг от друга в линейной первичной структуре белка. Но при формировании третичной структуры они сближаются и образуют прочное связывание радикалов ковалентной $-S-S-$ связью.

4) *Слабые гидрофобные взаимодействия*. Одна из причин гидрофобных взаимодействий заключается в проявлении слабых сил притяжения Ван-дер-Ваальса, которые действуют между неполярными боковыми цепями аминокислотных остатков.

Функции белков

Биологические функции белков представлены в таблице 25.

Таблица 25

Биологические функции белков

Функция	Описание	Примеры
Транспортная	Переносят вещества (малые молекулы) через клеточную мембрану, а также участвуют в их транспорте кровью и другими жидкостями по организму	Гемоглобин переносит кислород и углекислый газ, транскортин – транспортные белки, встроенные в мембраны клеток, участвуют в поступлении в клетку глюкозы, аминокислот
Двигательная	Обеспечивают сокращение мышечных клеток многоклеточных животных, участвуют в движении жгутиков и ресничек	Актин, миозин
Структурная (строительная)	Участвуют в образовании цитоскелета, органоидов клетки, межклеточного вещества. Обеспечивают прочность тканей и клеточных структур	Коллаген и эластин в хрящевой ткани, кератин волос и ногтей
Сигнальная	Передают информацию между клетками, тканями, органами	Цитокины

Функция	Описание	Примеры
Ферментативная или каталитическая	Большинство ферментов в живых организмах имеют белковое происхождение. Они являются катализаторами, ускоряя биохимические реакции	Пепсин, каталаза, рибонуклеаза
Регуляторная или гормональная	Гормоны белкового происхождения контролируют и регулируют процессы метаболизма	Инсулин, тиротропин
Генно-регуляторная	Регулируют функции нуклеиновых кислот при переносе генетической информации	Гистоны регулируют репликацию и транскрипцию ДНК
Энергетическая	Используется как дополнительный источник энергии. При распаде 1 г высвобождается 17,6 кДж	В качестве источника энергии белки используются организмом после углеводов и липидов
Защитная	Специфичные белки – антитела – предохраняют организм, уничтожая чужеродные частицы. Особые белки участвуют в свертывании крови, останавливая кровотечения	Иммуноглобулины, фибриноген, тромбин
Запасающая	Запасаются для питания клеток. Удерживают необходимые организму вещества	Ферритин удерживает железо, казеин, глютен, альбумин запасаются в организме
Рецепторная	Удерживают различные регуляторы (гормоны, медиаторы) на поверхности или внутри клетки	Глюкагоновый рецептор, протеинкиназа

Оптические свойства белков

Белки способны вращать плоскость плоскополяризованного света, так как в состав пептидных цепей входят α -аминокислоты, содержащие асимметрический атом углерода.

Коллоидные свойства белков

Благодаря своему большому молекулярному весу и размерам, молекулы белка в растворе находятся в коллоидном состоянии. Белки являются гидрофильными коллоидами. При растворении белка вокруг каждой его молекулы образуется водная оболочка, в которой молекулы воды ориентированы в пространстве определенным образом. Вещества, разрушающие водные оболочки растворенных белков, вызывают выпадение их в осадок. К таким веществам относятся спирт, ацетон, нейтральные растворы солей щелочных

металлов, растворы сульфата аммония. Процесс выпадения белка в осадок называется *высаливанием*. После удаления водоотнимающих веществ, при добавлении воды осадки белков вновь растворяются.

Одним из важнейших свойств белков, как лиофильных коллоидов, является их способность образовывать гели. При этом коллоидные частицы склеиваются друг с другом, образуя своеобразный каркас, в ячейки которого включается значительное количество молекул воды. Если гель высушить, а затем вновь поместить в воду, то он сильно набухает. Отделение воды от геля носит название *синерезиса*. При синерезисе гель уменьшается в объёме и сморщивается (рис. 58).



Рис. 58. Изменение коллоидного состояния

Денатурация белков

Большая часть белковых молекул сохраняет биологическую активность только в пределах очень узкой области температур и *pH*. Макроструктура белка определяется весьма хрупким равновесием между различными силами притяжения и отталкивания, которые действуют между этим биополимером и окружающей его водной средой. Стоит только нарушить это равновесие, как вся структурная организация белка, *кроме первичной структуры*, исчезнет.

Денатурация – утрата белком природной (нативной) конформации, обычно сопровождающаяся потерей его биологической функции.

Денатурацию может вызвать:

- 1) повышение температуры;
- 2) изменение *pH* среды;
- 3) добавление окислителей или восстановителей, которые разрушают дисульфидные связи;
- 4) добавление солей тяжелых металлов;
- 5) внесение детергентов, нарушающих гидрофобные взаимодействия;

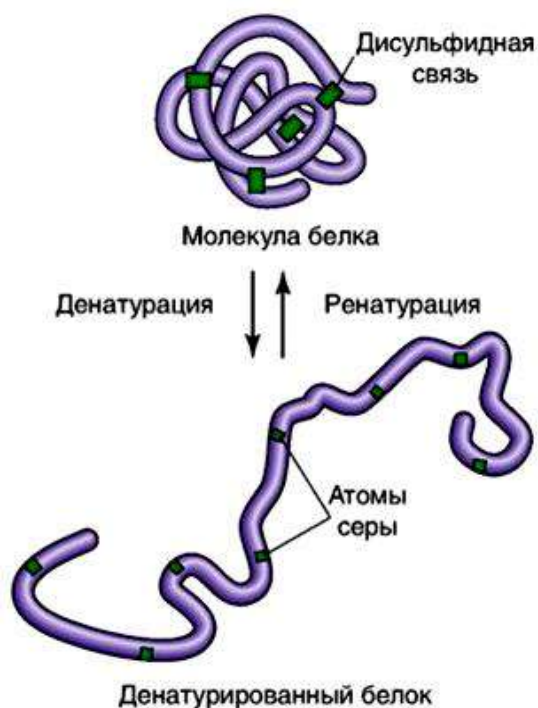


Рис. 59. Денатурация и ренатурация белков

6) добавление сильных акцепторов водорода (например, мочевины), которые разрушают водородные связи,

7) действие ультразвука, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей,

8) добавление органических веществ, способных реагировать с функциональными группами, которые имеются в радикалах аминокислотных остатков.

Так как при денатурации не происходит разрыв пептидных связей, а разрываются ионные, гидрофобные и водородные, которые стабилизировали конформацию белка, был сделан вывод о том, что причиной денатурации является разворачивание полипептидных цепей,

которые в нативном белке были характерным образом свернуты. В денатурированном состоянии полипептидные цепи образуют случайные и беспорядочные клубки и петли, которые с течением времени могут изменяться.

В зависимости от степени нарушения структуры и от природы белка денатурация может быть либо *обратимой*, либо *необратимой*.

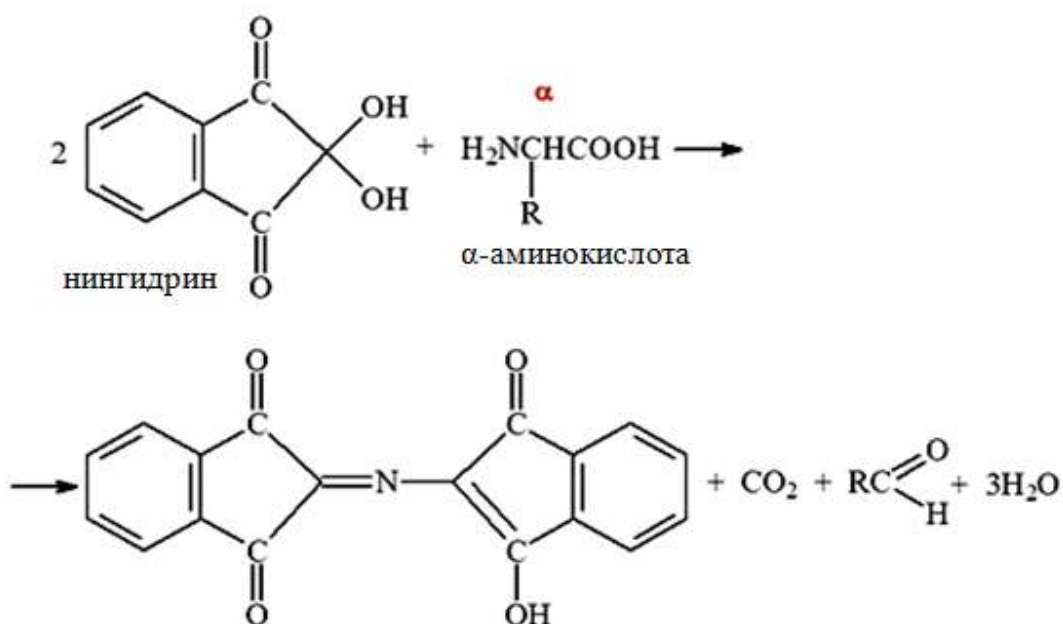
Обратимая денатурация, её называют *ренатурация*, приводит к легко восстанавливаемым изменениям в структуре.

Необратимая денатурация – это процесс, при котором происходят глубокие изменения в структуре белка, которые со временем не дают возможности восстановить исходную конформацию белковой молекулы.

Известным примером необратимой денатурации является свертывание яичного белка при варке яиц.

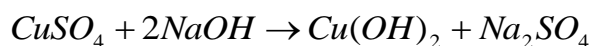
Качественные реакции на аминокислоты, пептиды и белки

1. Свободные аминокислоты обнаруживают *нингидринной реакцией*. Эту же реакцию дают и белки, но в более жестких условиях – при кипячении с водным раствором нингидрина. Образуется продукт, который имеет устойчивую интенсивную сине-фиолетовую окраску.

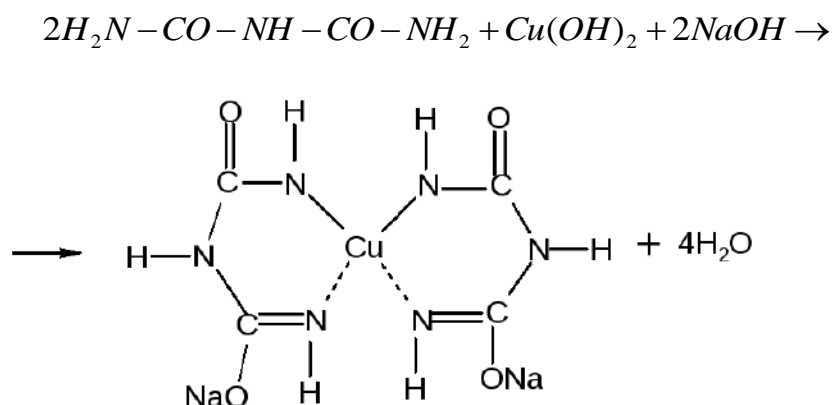


2. Для обнаружения пептидных связей в белках служит *биуретовая реакция* (реакция Пиотровского) – образование ярко-окрашенных комплексов при взаимодействии белков с гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи. Фиолетовый цвет дают образовавшиеся комплексные соединения меди с белками.

Гидроксид меди (II) для проведения биуретовой реакции получают, как правило, в результате реакции взаимодействия сульфата меди (II) с гидроксидом натрия (или калия):

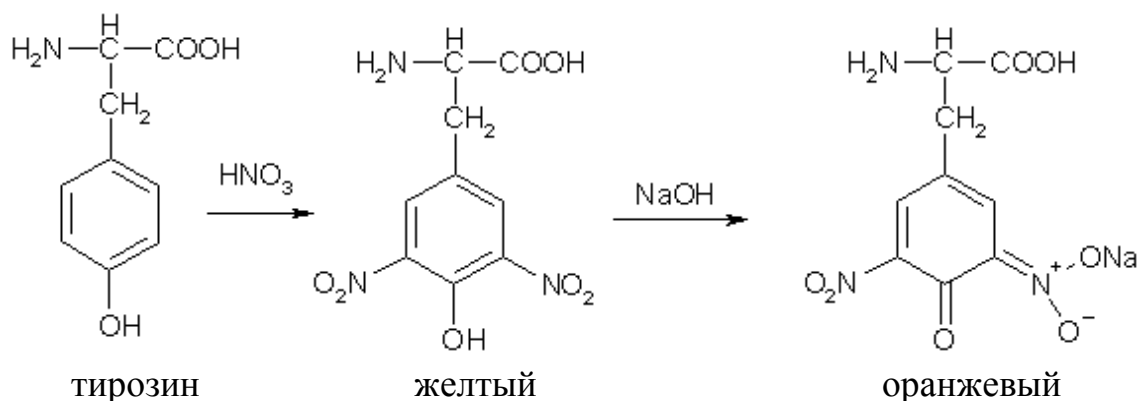


Образование комплекса биурета с медью происходит по следующей схеме:

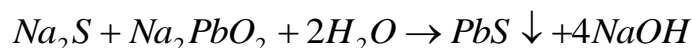
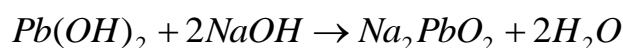
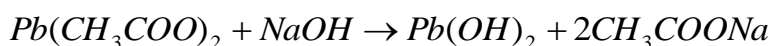
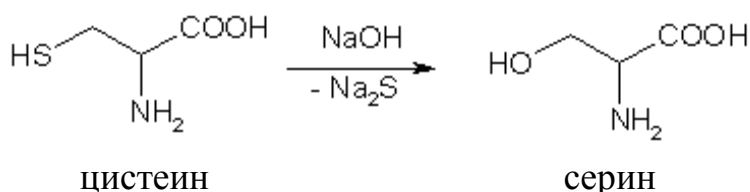


3. Пептиды, содержащие ароматические и гетероароматические аминокислоты дают положительную *ксантопротеиновую реакцию* (реакция Мильдера) – появление желтого окрашивания при действии концентрированной

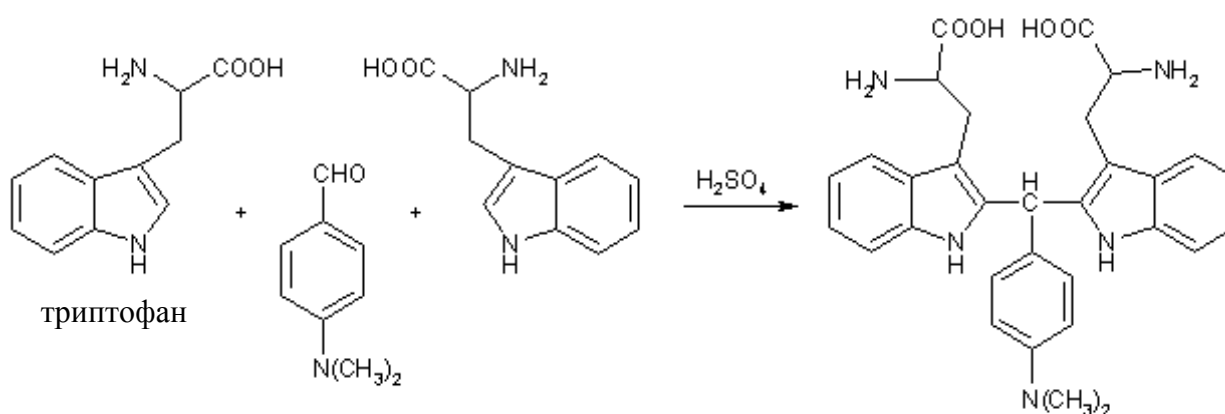
азотной кислоты. При добавлении щелочи цвет смеси меняется на оранжевый.



4. Серосодержащие аминокислоты в составе белка определяют по образованию черного осадка сульфида свинца при нагревании с ацетатом свинца – *сульфгидрильная реакция* (реакция Фоля).



5. Триптофан обнаруживают при помощи реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом в среде серной кислоты – *реакция Эрлиха*. Образующийся продукт конденсации имеет красно-фиолетовое окрашивание.



Вопросы для самоконтроля

1. Аминокислоты: определение, строение, изомерия и классификация.
2. Стереои́зомерия аминокислот.
3. Биполярная структура аминокислот и образование хелатов.
4. Изоэлектрическая точка аминокислот.
5. Химические свойства аминокислот: кислотно-основные свойства, декарбоксилирование, переаминирование, реакции по карбоксильной группе и аминогруппе, хелатообразование. Специфические реакции.
6. Строение пептидной связи. Лактам-лактимная таутомерия.
7. Пептиды. Номенклатура и синтез.
8. Белки, их строение и биологическая роль.
9. Уровни структурной организации белков.
10. Биологические функции белков.
11. Нативная структура белка и ее нарушения. Признаки денатурации.
12. Качественные реакции на аминокислоты, пептиды, белки.

19. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновая кислота (от лат. «nucleus» – ядро) – высокомолекулярное органическое соединение, биополимер (полинуклеотид), образованный остатками нуклеотидов.

Нуклеиновые кислоты ДНК и РНК присутствуют в клетках всех живых организмов и выполняют важнейшие функции по хранению, передаче и реализации наследственной информации.

Впервые они были обнаружены в 1868 году швейцарским врачом Мишером в ядрах погибших лейкоцитов, что и определило их название. По химическому строению нуклеиновые кислоты – биологические полимеры, состоящие из остатков фосфорной кислоты, моносахарида и одного из пуриновых или пиримидиновых гетероциклических оснований. Входящие в состав нуклеиновых кислот гетероциклические соединения пуринового и пиримидинового ряда называют *нуклеиновыми основаниями* или просто основаниями.

Фрагмент макромолекулы нуклеиновой кислоты моносахарид-основание называется нуклеозидом, а фрагмент моносахарид-основание-фосфат – нуклеотидом (схема 10).

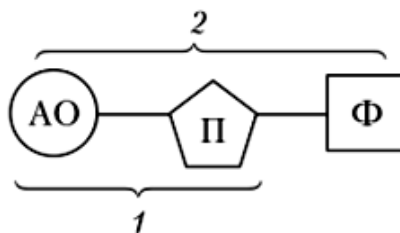
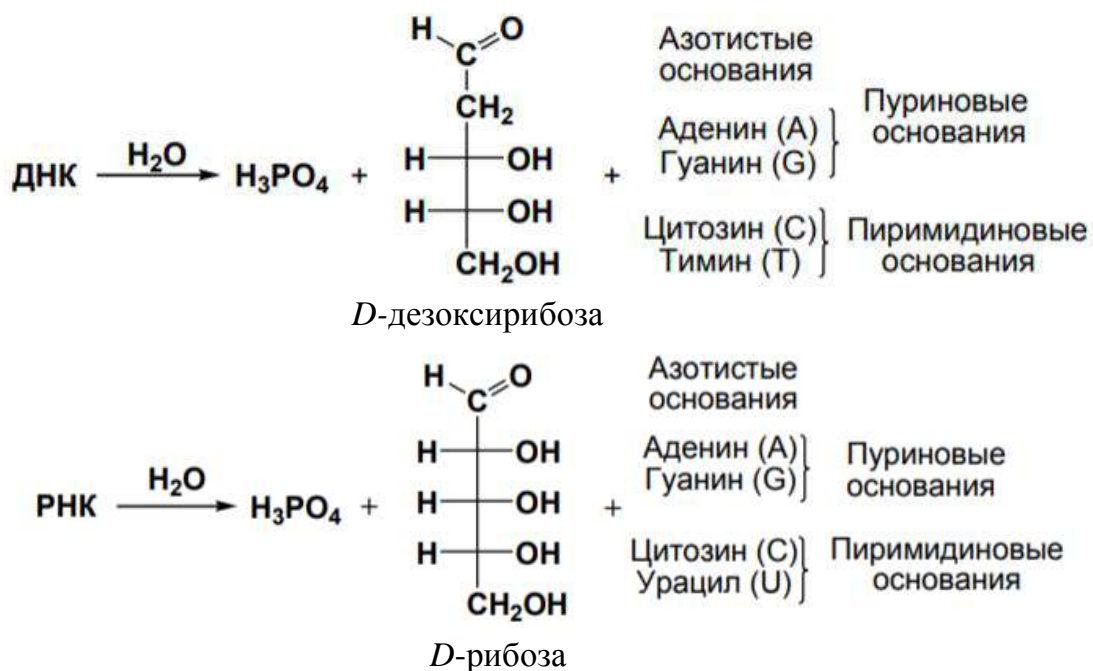


Схема 10. Строение нуклеотида:

1 – нуклеозид; 2 – нуклеотид (моонуклеотид); АО – азотистое основание;
П – пентоза (рибоза или дезоксирибоза); Ф – остаток фосфорной кислоты (фосфат)

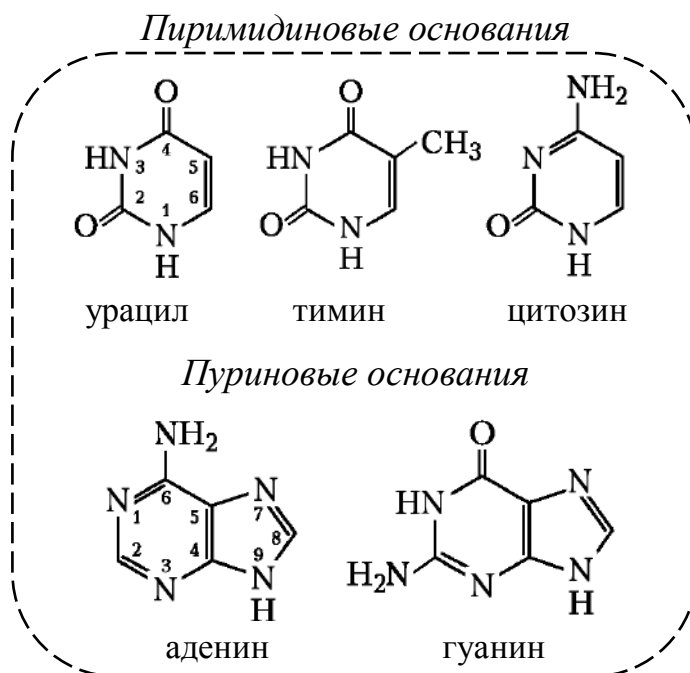
Нуклеиновые кислоты являются многоосновными кислотами, которые при мягком гидролизе щелочами распадаются на моонуклеотиды. Моонуклеотиды при нагревании до 145 °С с водным аммиаком теряют остаток фосфорной кислоты с образованием нуклеозидов. Нуклеозиды в условиях

кислотного гидролиза распадаются на азотистые основания и сахара. Таким образом, при полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются азотистые основания, моносахарид пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.



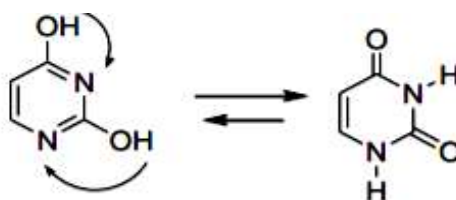
19.1. Азотистые основания

Азотистыми основаниями в химии нуклеиновых кислот называют входящие в их состав гетероциклические соединения пиримидинового ряда: урацил, тимин, цитозин и пуринового ряда: аденин и гуанин.



Важной особенностью окси-производных пурина и пиримидина является подвижность атома водорода в окси-группах, что и обуславливает

склонность к таутомерии, особенно разнообразны таутомерные превращения для урацила (U):

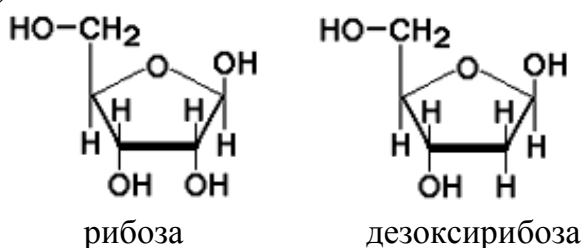


Такой вид таутомерии получил название лактим-лактаминная.

19.2. Нуклеозиды – составная часть нуклеотидов

Углеводы

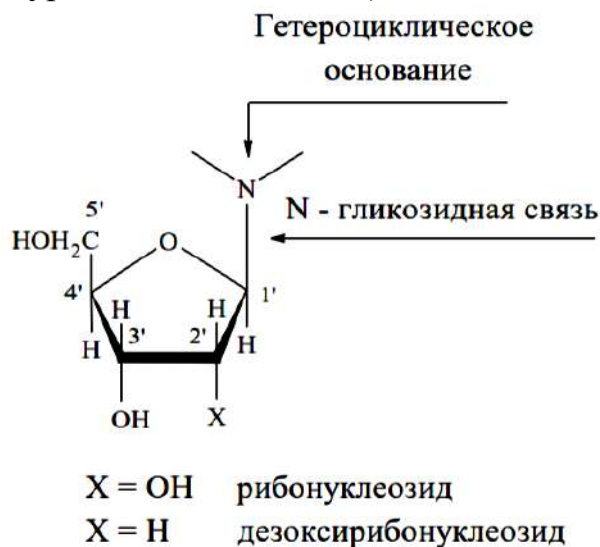
Углеводным компонентом нуклеиновых кислот являются пентозы: *D*-рибоза или 2-дезоксид-*D*-рибоза. Обе пентозы всегда находятся в фуранозной форме и имеют β -конфигурацию аномерного атома *C*-1' (в формулах нуклеотидов и нуклеозидов атомы углерода моносахаридов нумеруются цифрой со штрихом):



Фосфорная кислота

Остатки фосфорной кислоты (H_3PO_4) входят в состав нуклеотидов и этерифицируют *D*-рибозу и 2-дезоксид-*D*-рибозу в положениях 3' и 5'. В этой связи нуклеотиды и полинуклеотиды можно рассматривать, с одной стороны, как сложные эфиры нуклеозидов (фосфаты), а с другой – как кислоты.

Нуклеозиды состоят из гетероциклических оснований, связанных с моносахаридом *N*-гликозидной связью. В образовании этой связи участвуют аномерный атом углерода моносахарида и атомы азота *N*-1 (у пиримидинового основания) и *N*-9 (у пуринового основания):

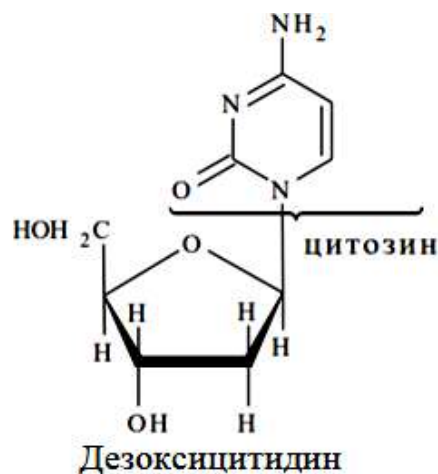
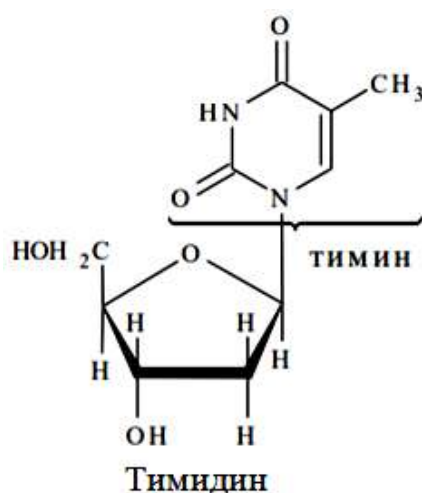
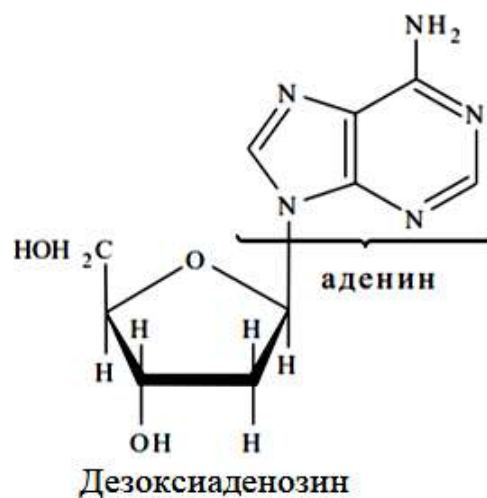


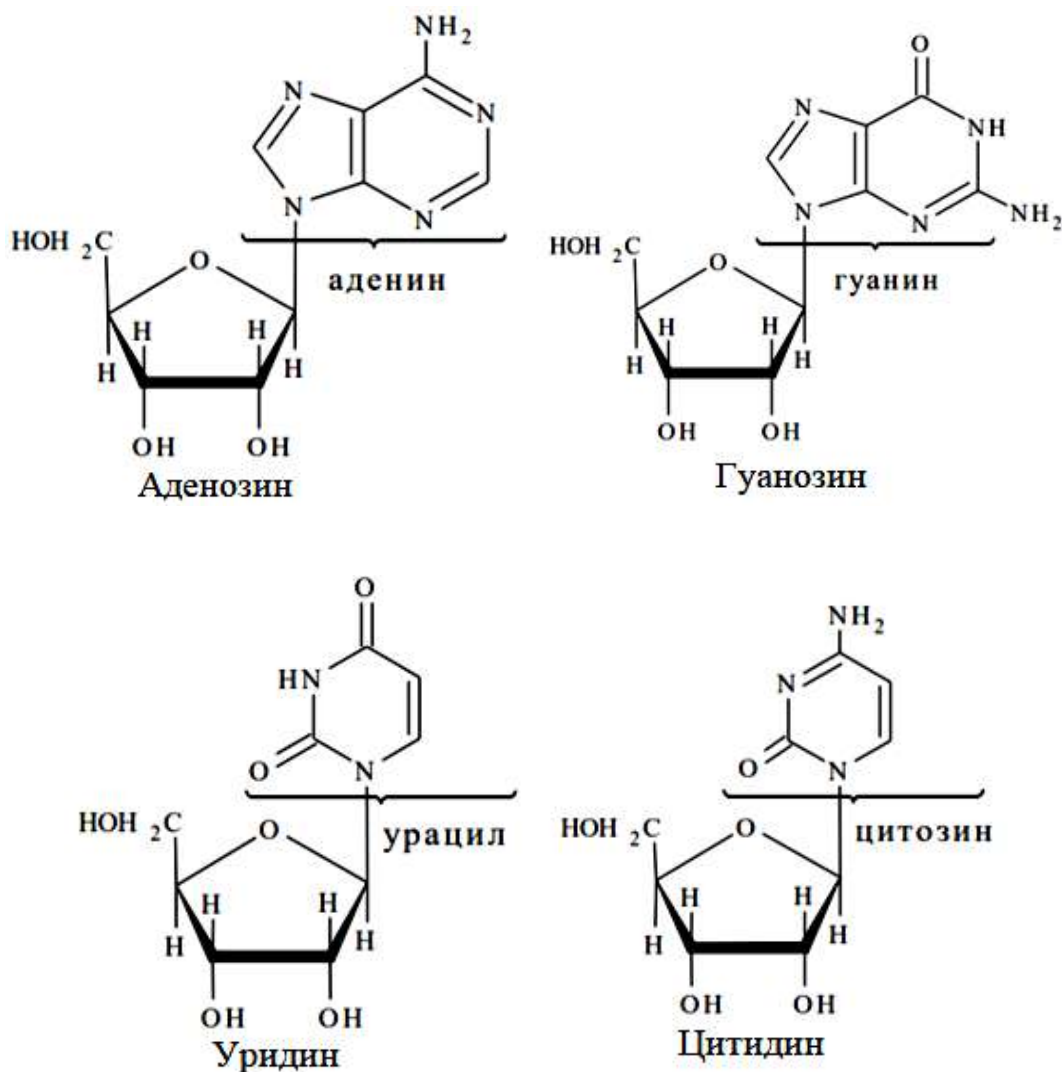
Название нуклеозида производят от названия входящего в его состав гетероциклического основания. Нуклеозиды, содержащие азотистые основания пуринового ряда, получили суффикс *-озин*, а нуклеозиды, имеющие в своем составе основания пиримидинового ряда – суффикс *-идин*. (табл. 26).

Таблица 26

Полные и сокращенные названия нуклеозидов

Тип основания	Основание	Рибонуклеозид	Сокращение	Дезоксирибонуклеозид	Сокращение
Пуриновые	Аденин	Аденозин	A	Дезоксиаденозин	dA
	Гуанин	Гуанозин	G	Дезоксигуанозин	dG
Пиримидиновые	Цитозин	Цитидин	C	Дезоксицитидин	dC
	Тимин	Риботимидин	T	Тимидин	dT
	Урацил	Уридин	U		





19.3. Нуклеотиды – структурные компоненты нуклеиновых кислот

Нуклеотиды – это производные нуклеозидов, которые образуются в результате этерификации пентозного фрагмента фосфорной кислотой.

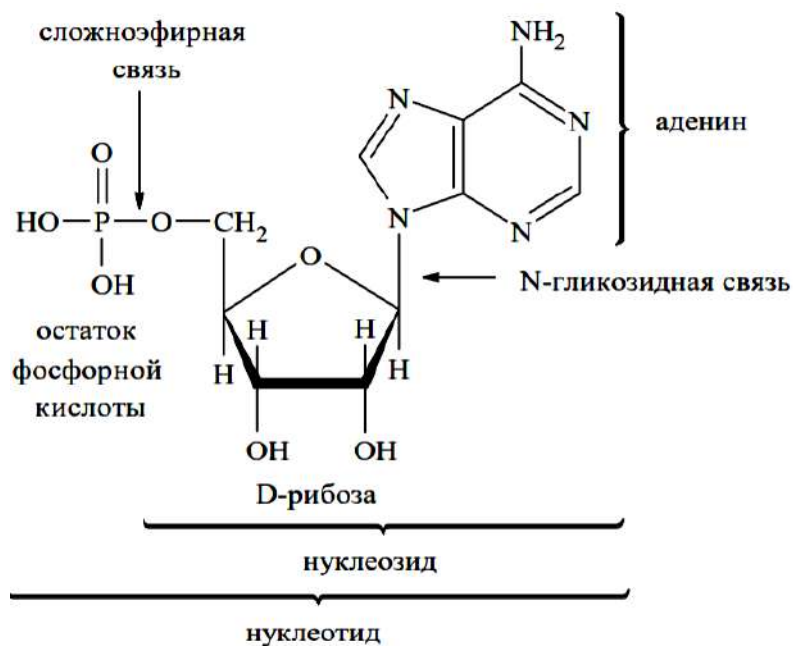
В зависимости от строения пентозы различают рибонуклеотиды (мономерные звенья РНК) и дезоксирибинуклеотиды (мономерные звенья ДНК). В 2-дезоксирибозе имеются только два положения, по которым может образовываться сложноэфирная связь – а именно 3'- и 5'-положения.

В случае рибонуклеотидов фосфатная группа может находиться в положениях 2', 3' и 5'.

Мононуклеотиды

Нуклеозидмонофосфаты. Нуклеозидмонофосфаты содержат только один остаток фосфорной кислоты.

Например:



Аденозин-5'-фосфат (АМФ) или 5'-адениловая кислота

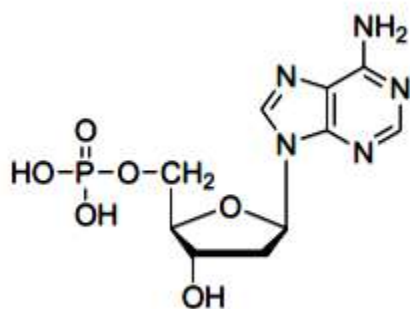
Для нуклеотидов используют два вида названий. Одно включает наименование нуклеозида с указанием положения в нем фосфатного остатка (например, аденозин-3'-фосфат, уридин-5'-фосфат), другое строится с добавлением суффикса *-овая кислота* к названию остатка пиримидинового (например, 5'-уридиловая кислота) или пуринового (например, 3'-адениловая кислота) оснований (табл. 27).

Таблица 27

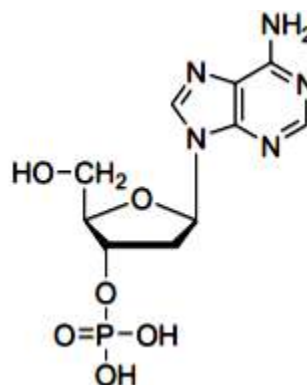
Важнейшие нуклеотиды, входящие в состав нуклеиновых кислот

Названия нуклеотидов		Сокращенные названия	
как монофосфата	как кислоты		
Входящие в состав РНК			
Аденозин-5'-фосфат*	5'-Адениловая кислота	AMP	pA
Гуанозин-5'-фосфат	5'-Гуаниловая кислота	GMP	pG
Цитидин-5'-фосфат	5'-Цитидиловая кислота	CMP	pC
Уридин-5'-фосфат	5'-Уридиловая кислота	UMP	pU
Входящие в состав ДНК			
Дезоксиаденозин-5'- фосфат	5'-Дезоксиадениловая кислота	dAMP	pdA
Дезоксигуанозин- 5'-фосфат	5'-Дезоксигуаниловая кислота	dGMP	pdG
Дезоксицитидин-5'- фосфат	5'-Дезоксицитидиловая кислота	dCMP	pdC
Тимидин-5'-фосфат	Тимидиловая кислота	dTMP	pdT

*Вместо «монофосфат» часто пишут просто «фосфат».



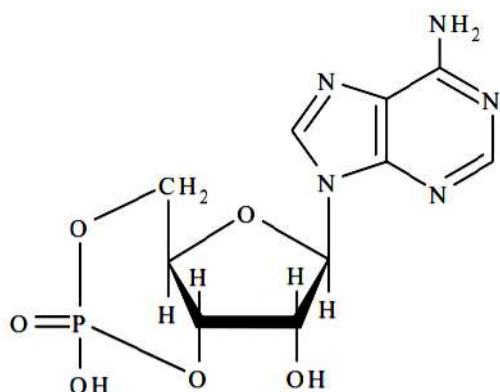
Аденозин-5'-фосфат
(5'-адениловая кислота)



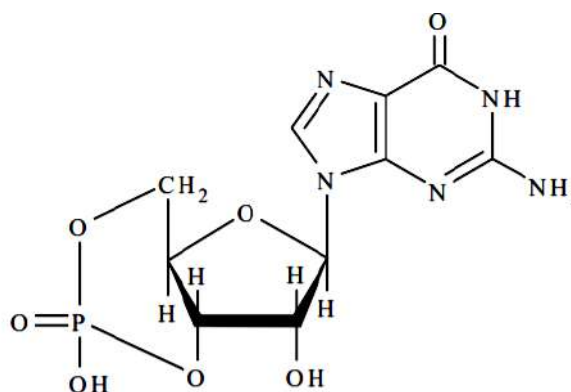
Аденозин-3'-фосфат
(3'-адениловая кислота)

Нуклеозидмоноциклофосфаты

Существуют нуклеотиды, в которых фосфорная кислота одновременно этерифицирует две гидроксильные группы пентозного остатка с образованием устойчивого шестичленного цикла. В этой связи в их названиях используют приставку *цикло-*, например, циклоаденозин-монофосфат (сАМР) или циклогуанозинмонофосфат (сGMP). Эти два нуклеозидциклофосфата присутствуют практически во всех клетках живых организмов:



Аденозин-3',5'-циклофосфат

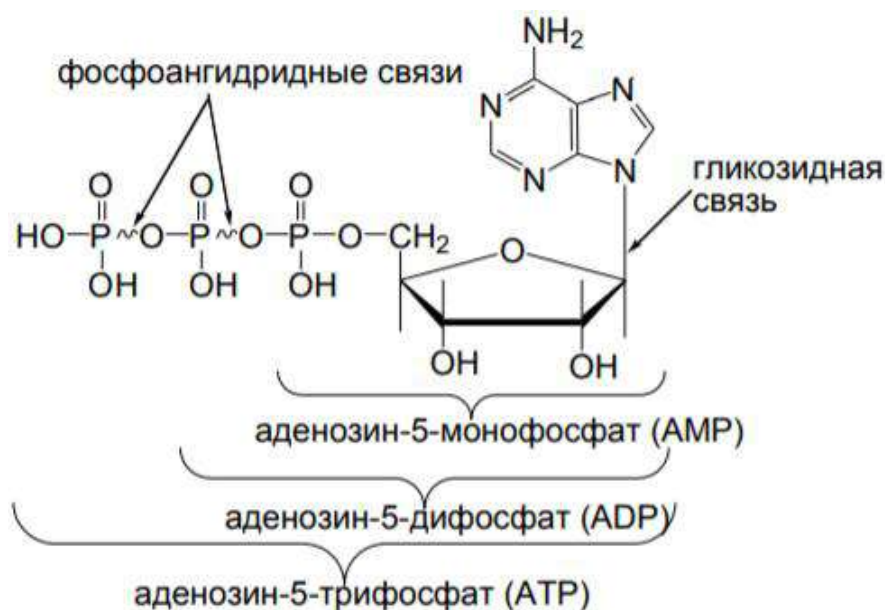


Гуанозин-3',5'-циклофосфат

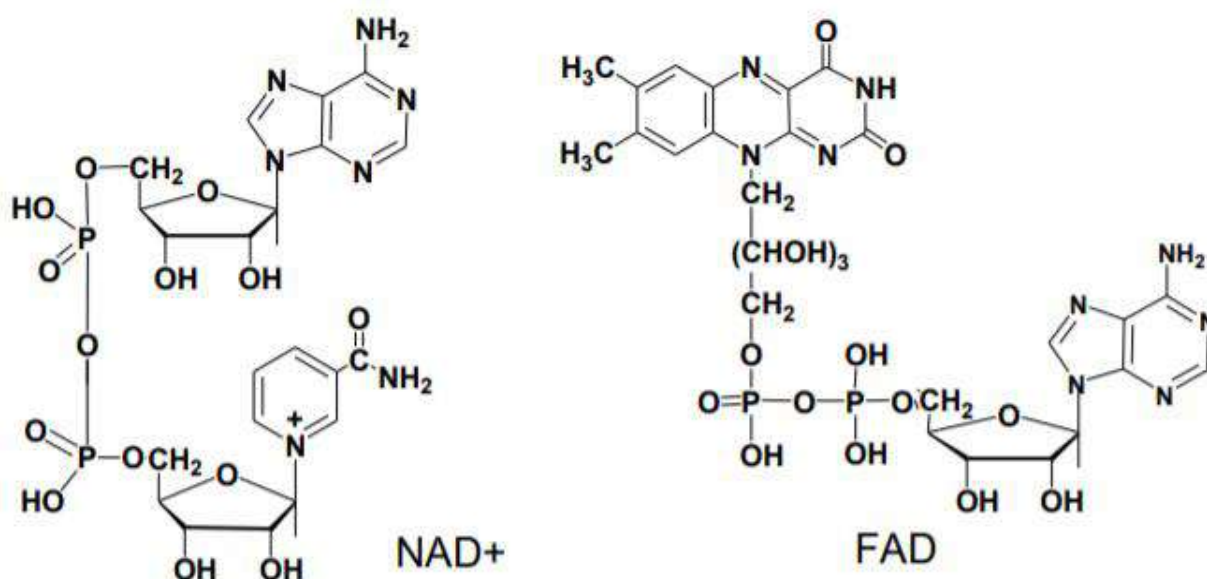
Биологическая роль циклических нуклеотидов была открыта сравнительно недавно. Так, аденозин-3',5'-циклофосфат выполняет роль внутриклеточного «посредника» в процессах, индуцируемых гормоном адреналином.

Нуклеозид-5'-дифосфаты (НДФ) и нуклеозид-5'-трифосфаты (НТФ). Во всех тканях организма в свободном состоянии содержатся не только моно-, но и ди-, а также трифосфаты нуклеозидов. Наиболее известными являются аденозин-5'-дифосфат (АДФ) аденозин-5'-трифосфат (АТФ).

В молекулах нуклеозиддифосфатов и нуклеозидтрифосфатов остатки фосфорной кислоты соединены ангидридной связью, обладающей большим запасом потенциальной энергии. Такие связи называют макроэргическими.



Нуклеотиды помимо того, что являются структурными единицами нуклеиновых кислот, сами по себе играют важную биологическую роль. NAD⁺ (никотинадениндинуклеотид) и FAD (флавинадениндинуклеотид) – коферменты оксидо-редуктаз – являются переносчиками восстановительных эквивалентов в клетках (промежуточными переносчиками протонов и электронов).



Олиго- и полинуклеотиды. Олигонуклеотидами называют соединения, в которых несколько нуклеозидов (до 20) соединены между собой фосфодиэфирными связями. Нуклеозид со свободной 5'-ОН-группой называется 5'-концевым, а со свободной 3'-ОН-группой – 3'-концевым.

Полинуклеотиды представляют собой линейные гетерополимеры, также состоящие из последовательности моонуклеозидных единиц, соединенных фосфатным мостиком (рис. 60).

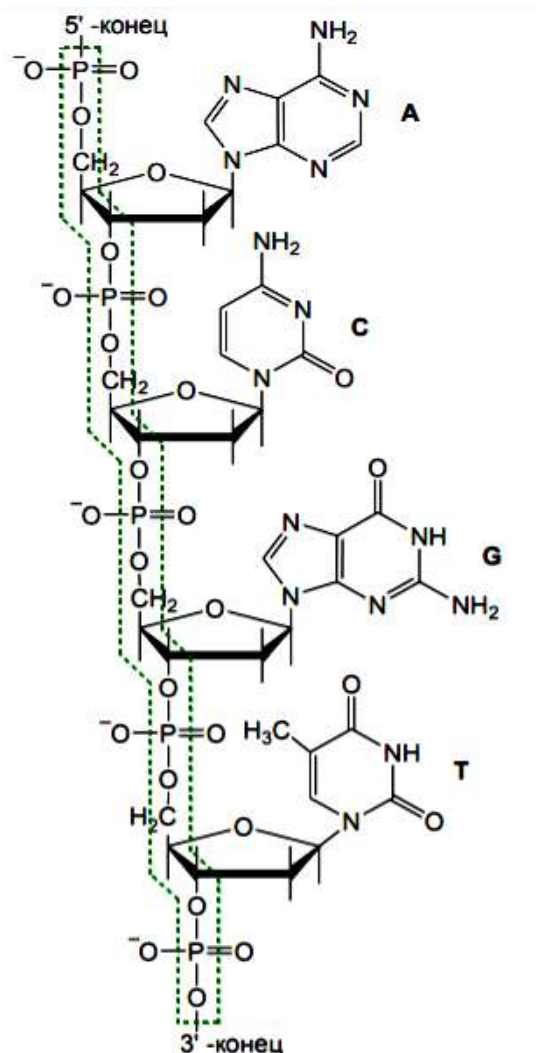


Рис. 60. Изображение полинуклеотидной последовательности в ДНК

Полинуклеотиды, состоящие из ковалентно связанных между собой остатков дезоксирибонуклеозидов, называются *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК), а полинуклеотиды, состоящие из остатков рибонуклеозидов – *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК). В обоих случаях моонуклеозиды связаны между собой при помощи фосфодиэфирных мостиков, соединяющих 3'-положение одного моонуклеотида с 5'-положением его соседа.

19.4. Структура нуклеиновых кислот

Первичная структура нуклеиновых кислот – это нуклеотидный состав и определенная последовательность нуклеотидных звеньев в полимерной цепи. Для записи первичной структуры ДНК и РНК используют однобуквенные

обозначения нуклеозидов. Приведенные фрагменты ДНК и РНК записывают соответственно: d(A-C-G-T) и (A-C-G-U). Часто букву d опускают, если речь идет о ДНК.

Первичная структура цепи ДНК и РНК

Нуклеотидный состав ДНК различного происхождения находится в соответствии с **правилами Э. Чаргаффа**:

1) Все ДНК независимо от их происхождения содержат одинаковое число пуриновых и пиримидиновых оснований. Следовательно, в любой ДНК на каждый пуриновый нуклеотид приходится один пиримидиновый.

2) Любая ДНК всегда содержит в равных количествах попарно аденин и тимин, гуанин и цитозин, что обычно обозначают как $A = T$ и $G = C$.

3) Количество оснований, содержащих аминогруппы в положении 4 пиримидинового ядра и 6 пуринового (цитозин и аденин), равно количеству оснований, содержащих оксо-группу в тех же положениях (гуанин и тимин), то есть $A + C = G + T$.

Наряду с этим было установлено, что для каждого типа ДНК суммарное содержание гуанина и цитозина не равно суммарному содержанию аденина и тимина, то есть, что $(G + C)/(A + T)$, как правило, отличается от единицы (может быть как больше, так и меньше ее). По этому признаку различают два основных типа ДНК: А-Т-тип с преимущественным содержанием аденина и тимина и GС-тип с преимущественным содержанием гуанина и цитозина. Для РНК правила Чаргаффа либо не выполняются, либо выполняются с большим приближением.

Вторичная структура нуклеиновых кислот. Под вторичной структурой нуклеиновых кислот понимают пространственно упорядоченные формы полинуклеотидных цепей. В 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик, обобщив работы многих современников (М. Уилкинс, Э Чаргафф, А. Тодд, Л. Полинг), описали вторичную структуру ДНК в виде двойной спирали (рис. 61).

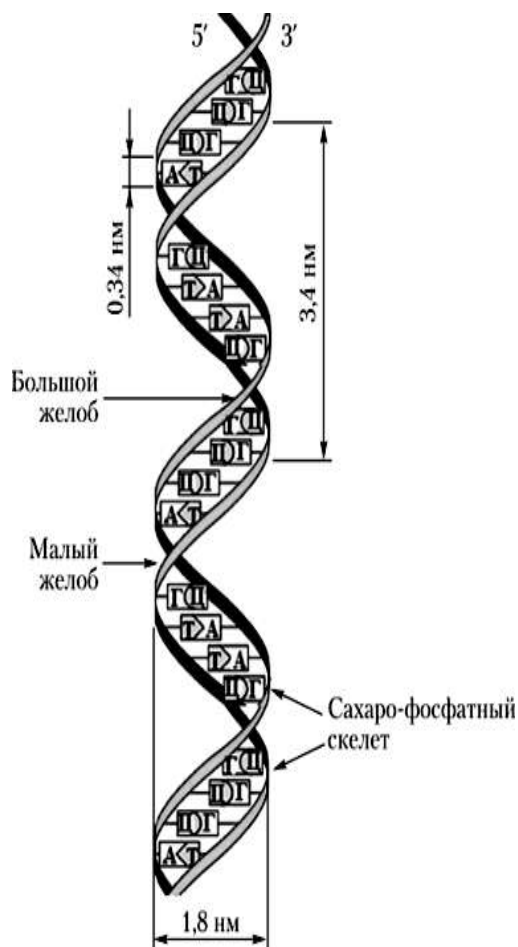
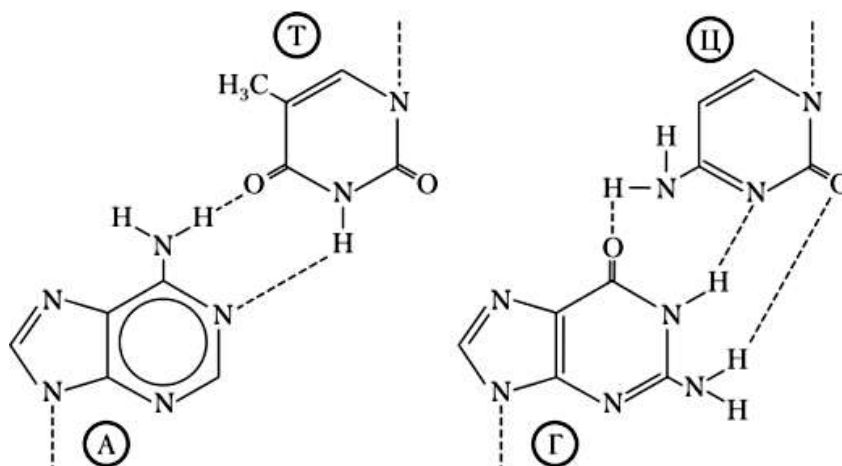


Рис. 61. Вторичная структура ДНК

Вторичная структура ДНК

Такая пространственная структура удерживается множеством водородных связей, образуемых азотистыми основаниями, направленными внутрь спирали. Эти основания составляют комплементарные пары (от лат. «*complementum*» – дополнение). Образование водородных связей между комплементарными парами оснований обусловлено их пространственным соответствием.



В ДНК: тимин (Т) комплементарен аденину (А), цитозин (С) комплементарен гуанину (Г). Комплементарность оснований определяет комплементарность цепей в молекулах ДНК. Водородные связи возникают между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой цепи. Иными словами, пуриновым основаниям аденину и гуанину в одной цепи будут соответствовать пиримидиновые основания тимин и цитозин в другой цепи. Таким образом, полинуклеотидные цепи, образующие двойную спираль, не идентичны, но комплементарны между собой: в сдвоенной молекуле ДНК суммарно число групп А равно числу групп Т, а число групп Г – числу С. Комплементарность полинуклеотидных цепей служит химической основой главной функции ДНК – хранения и передачи наследственных признаков.

Способность ДНК не только хранить, но и использовать генетическую информацию определяется следующими ее свойствами: 1) Молекулы ДНК способны к репликации (удвоению), то есть могут обеспечить возможность синтеза других молекул ДНК, идентичных исходным, поскольку последовательность оснований в одной из цепей двойной спирали контролирует их расположение в другой цепи; 2) Молекулы ДНК могут совершенно точным и определенным образом направлять синтез белков, специфичных для организмов данного вида.

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи и не имеют строго определенной пространственной формы, так как

вторичная структура РНК зависит от их биологических функций. Полимерная цепь РНК приблизительно в десять раз короче, чем у ДНК. Комплементарными парами в РНК являются цитозин-гуанин и урацил-аденин.

Вторичная структура РНК. Основная роль РНК – непосредственное участие в биосинтезе белка. Известны три вида клеточных РНК, которые отличаются по местоположению в клетке, составу, размерам и свойствам, определяющим их специфическую роль в образовании белковых макромолекул: 1) *информационные (матричные) РНК* передают закодированную в ДНК информацию о структуре белка от ядра клетки к рибосомам, где и осуществляется синтез белка; 2) *транспортные РНК* собирают аминокислоты в цитоплазме клетки и переносят их в рибосому; молекулы РНК этого типа «узнают» по соответствующим участкам цепи информационной РНК, какие аминокислоты должны участвовать в синтезе белка; 3) *рибосомные РНК* обеспечивают синтез белка определенного строения, считывая информацию с информационной (матричной) РНК.

Третичная структура нуклеиновых кислот. Двойная спираль молекул ДНК существует в виде линейной, кольцевой, суперкольцевой и компактных клубковых форм. Между этими формами совершаются взаимные переходы при действии особой группы ферментов – *топоизомераз*, изменяющих пространственную структуру (рис. 62).

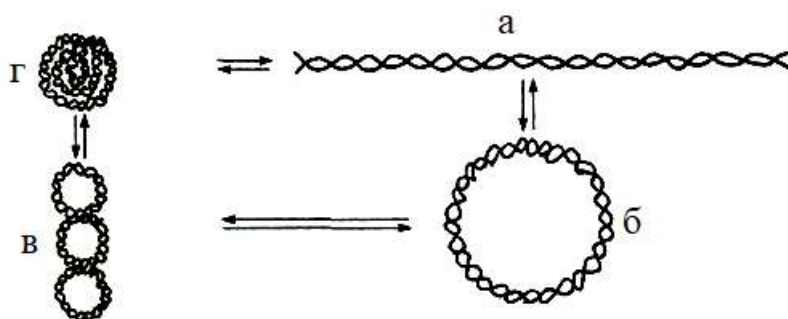


Рис. 62. Третичная структура молекулы ДНК:

а – линейная, *б* – кольцевая, *в* – суперкольцевая, *г* – компактный клубок

Третичная структура многих молекул РНК пока еще требует окончательного выяснения, но уже установлено, что она зависит не только от первичной и вторичной структуры, но и от состава окружающего раствора.

Химические свойства нуклеиновых кислот. ДНК и РНК имеют много общих химических и физических свойств. Так, нуклеиновые кислоты хорошо растворимы в воде и плохо растворяются в водных растворах кислот. Существенные различия ДНК и РНК связаны, в основном, с их отношением к гидролизу.

Гидролиз в кислой среде. Мягкий кислотный гидролиз ДНК оказывает избирательное действие: он приводит к расщеплению *N*-гликозидных связей между пуриновыми основаниями и дезоксирибозой, связи пиримидин-дезоксирибоза при этом не затрагиваются. В результате образуется ДНК, лишенная пуриновых оснований. Гидролиз РНК, проводимый в аналогичных условиях, приводит к образованию пуриновых оснований и пиримидиновых нуклеозид-2'(3')-фосфатов. Кислотный гидролиз в жестких условиях, приводит к разрыву всех *N*-гликозидных связей как ДНК, так и РНК и образованию смеси пуриновых и пиримидиновых оснований.

Гидролиз в щелочной среде. В щелочной среде РНК легко гидролизуются до нуклеотидов, которые в свою очередь, расщепляются с образованием нуклеозидов и остатков фосфорной кислоты. ДНК, в отличие от РНК, устойчивы к щелочному гидролизу.

Ферментативный гидролиз. Гидролиз ДНК и РНК также протекает и при участии специфических ферментов – нуклеаз. Эти ферменты избирательно действуют на 3'- и 5'-сложноэфирные связи. Так, фосфодиэстераза, выделенная из яда змей, расщепляет все 3'-связи как в ДНК, так и в РНК с образованием нуклеозид-5'-фосфатов. Фосфодиэстераза, выделенная из селезенки быка, наоборот, гидролизует только 5'-связи и высвобождает только нуклеозид-3'-фосфаты. Известны дезокси-рибонуклеазы, расщепляющие связи только между определенными парами мономеров – их используют для направленного гидролиза РНК. Гидролиз ДНК и РНК проводят, в основном, для установления их нуклеотидного состава. Далее выделенные смеси анализируют с использованием хроматографических и спектральных методов анализа, а также электрофореза.

Вопросы для самоконтроля

1. Нуклеиновые кислоты: определение и строение.
2. Пуриновые и пиримидиновые основания. Строение. Лактим-лактимная таутомерия.
3. Нуклеозиды: строение и номенклатура. Рибонуклеозиды и дезоксирибонуклеозиды. Примеры.
4. Нуклеотиды: строение и номенклатура.
5. Строение нуклеозидмоно-, ди-, трифосфатов. Примеры. Аденозинтрифосфат.
6. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Первичная и вторичная структура нуклеиновых кислот.
7. Рибонуклеиновая кислота (РНК), её строение.
8. Роль ДНК и РНК в биохимических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аминокислоты. – Текст: электронный. – URL: <http://www.ksma.ru/userfiles.pdf>.
2. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2001. – 743 с. – Текст: непосредственный.
3. *Ашуйко, В. А.* Химия комплексных соединений: методические указания / В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова, С. Е. Орехова. – Минск, 2010. – 49 с. – Текст: непосредственный.
4. *Белобородов, В. Л.* Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. Кн. 1 / В. Л. Белобородов [и др.]; под ред. Н. А. Тюкавкина. – 4-е изд., стереотип. – Москва : Дрофа, 2008. – 638 с. – Текст: непосредственный.
5. Биохимия твердых тканей полости рта в норме и при патологии: учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов по специальности «Стоматология» // ФГБОУ ВО РНИМУ им. Н. И. Пирогова Минздрава России. – Москва : Издательство, 2019. – 71 с.: ил. – Текст: непосредственный.
6. *Брещенко, Е. Е.* Биохимия полости рта, ротовой и десневой жидкостей: учебно-методическое пособие / Е. Е. Брещенко, И. М. Быков. – Краснодар, 2018. – 63 с. – Текст: непосредственный.
7. *Бутвиловский, А. В.* Химические основы деминерализации и реминерализации эмали зубов / А. В. Бутвиловский, Е. В. Барковский, И. С. Кармалькова. – Текст: непосредственный // Стоматология. – 2011. – С. 138–144.
8. Взаимное влияние атомов в молекуле. – Текст: электронный. – URL: <https://portal.tpu.ru/shared/k/kukver89/teaching.pdf>.
9. *Воскресенский, П. И.* Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – 10-е изд., стер. – Москва : Химия, 1973. – 717 с.: ил. – Текст: непосредственный.
10. Гибридизация – справочник студента. – 2020. – Текст: электронный. – URL: <https://school16rostov.ru/gumanitarnye/gibridizatsiya-spravochnik-studenta.html>.
11. *Грандберг, И. И.* Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. – Москва : Юрайт, 2014. – 608 с. – Текст: непосредственный.
12. *Джилкрист, Т.* Химия гетероциклических соединений: учебник / Т. Джилкрист. – Москва : МИР, 1996. – 464 с. – Текст: непосредственный.
13. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов в 2 кн. Кн. 1: учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2020. – 215 с. – Текст: непосредственный.
14. *Захарова, Т. Н.* Органическая химия: учебник / Т. Н. Захарова, Н. А. Головлева. – Москва : Academia, 2014. – 400 с. – Текст: непосредственный.

15. *Захарченко, В. Н.* Коллоидная химия: учебник / В. Н. Захарченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высш. шк., 1989. – 238 с.: ил. – Текст: непосредственный.
16. *Илиел, Э.* Основы стереохимии / Э. Илиел; пер. с англ. – 2-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 120 с. – Текст: непосредственный.
17. Комплексные соединения. – Иваново, 2012. – Текст: электронный. – URL: <https://ivgpu.com/images/docs/ob-universitete/instituty-fakultety-kafedry/isgen/kafedry/khem/publikatsii/20.pdf>.
18. Лекции. Общая химия. Гродненский государственный медицинский университет. – Гродно, 2016. – Текст: электронный. – URL: <https://studfile.net/preview/5364609>.
19. Нуклеиновые кислоты. – Текст: электронный. – URL: <https://www.msmsu.ru/obrazovanie/student/studentu/kafedra-obshchey-i-bioorganicheskoy-khimii/lektcii.pdf>.
20. Общая химия: учебное пособие. – Текст: электронный. – URL: https://www.chem-astu.ru/chair/study/genchem/r5_3.htm.
21. Основы теории комплексных соединений. – Текст: электронный. – URL: https://chem.teset.sumdu.edu.ua/images/Manzhos/Lecture_2_M_Ch_Complex_rus.pdf.
22. Севастопольский химический портал. Справочник Севхим портала. – Севастополь, 2007. – Текст: электронный. – URL: <http://sev-chem.narod.ru/spravochnik/7.htm>.
23. Теоретические основы органической химии. – 2017–2021. – Текст: электронный. – URL: https://bstudy.net/746312/estestvoznaniye/organicheskaya_himiya.
24. *Травень, В. Ф.* Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. 1 / В. Ф. Травень. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 368 с.: ил. – Текст: непосредственный.
25. *Травень, В. Ф.* Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. 2 / В. Ф. Травень. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 517 с.: ил. – Текст: непосредственный.
26. *Травень, В. Ф.* Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. 3 / В. Ф. Травень. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 388 с.: ил. – Текст: непосредственный.
27. *Тюкавкина, Н. А.* Биоорганическая химия: учебник для вузов / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Дрофа, 2004. – 544 с. – Текст: непосредственный.
28. Формулы органических соединений. – 2013–2021. – Текст: электронный. – URL: https://studme.org/247272/matematika_himiya_fizik/formuly_organicheskikh_soedineniy.
29. Хелатные соединения. Комплексоны. Комплексоны. Хелатный эффект. – Иваново, 2012. – Текст: электронный. – URL: <https://studopedia.info/8-77640.html>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 111

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Период	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В										Ряд		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
I	(H)							H 1,00797 Водород	He 4,0026 Гелий	Обозначение элемента			
II	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,9984 Фтор	Ne 20,179 Неон	<div><div>Li Литий</div><div>3 6,939</div></div>				
III	Na 22,9898 Натрий	Mg 24,305 Магний	Al 26,9815 Алюминий	Si 28,086 Кремний	P 30,9738 Фосфор	S 32,064 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон	Относительная атомная масса				
IV	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,90 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,9380 Марганец	Fe 55,847 Железо	27 58,9330 Co Кобальт	28 58,71 Ni Никель			
V	Cu 63,546 Медь	Zn 65,37 Цинк	Ga 69,72 Галлий	Ge 72,59 Германий	As 74,9216 Мышьяк	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон	44 101,07 Ru Рутений	45 102,905 Rh Родий	46 106,4 Pd Палладий		
	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,905 Иттрий	Zr 91,22 Цирконий	Nb 92,906 Ниобий	Mo 95,94 Молибден	Tc [99] Технеций	Xe 131,30 Ксенон					
VI	Ag 107,868 Серебро	Cd 112,40 Кадмий	In 114,82 Индий	Sn 118,69 Олово	Sb 121,75 Сурьма	Te 127,60 Теллур	I 126,9044 Иод	Os 190,2 Осмий	77 192,2 Ir Иридий	78 195,09 Pt Платина			
	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	La* 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,2 Рений	Rn [222] Радон					
VII	Au 196,967 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,37 Таллий	Pb 207,19 Свинец	Bi 208,980 Висмут	Po [210]* Полоний	At [210] Астат	Hs [265] Хассий	108 [266] Mt Мейтнерий	110			
VIII	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Резерфордий	Db [262] Дубний	Sg [263] Сибиргий	Bh [262] Борий						
	Ce 140,12 Церий	Pr 140,907 Празеодим	Nd 144,24 Неодим	Pm [147]* Прометий	Eu 151,96 Европий	Gd 157,25 Гадолиний	Tb 158,924 Тербий	Dy 162,50 Диспрозий	Ho 164,930 Гольмий	Er 167,26 Эрбий	Tm 168,934 Тулий	Yb 173,04 Иттербий	Lu 174,97 Лютеций
IX	Th 232,038 Торий	Pa [231] Протактиний	U 238,03 Уран	Np [237] Нептуний	Am [243] Америций	Cm [247] Кюрий	Bk [247] Берклий	Cf [252]* Калифорний	Es [254] Эйнштейний	Fm [257] Фермий	Md [257] Менделевий	No [259] Нобелий	Lr [260] Лоренсвий

Стандартные термодинамические величины некоторых соединений

Вещество	$\Delta H_f^0, 298$ кДж/моль	$\Delta H_c^0, 298$ кДж/моль	S^0_{298} кДж/(моль*К)	$\Delta G_c^0, 298$ кДж/моль	$C^0_{p,298}$ кДж/(моль*К)
H ₂ (г)	0	-285,84	130,52	0	28,83
O ₂ (г)	0		205,04	0	29,37
C(графит)	0	-393,50	5,74	0	8,54
Cl ₂ (г)	0		222,98	0	33,93
Br ₂ (г)	30,91		245,37	3,14	36,07
N ₂ (г)	0		191,50	0	29,10
Fe(т)	0		27,15	0	24,98
CO(г)	-110,53	-282,98	197,55	-137,15	29,14
CO ₂ (г)	-393,51		213,66	-394,37	37,11
CaC ₂ (т)	-59,83	-1359,42	69,96	-64,85	62,72
CaCO ₃ (т)	-1206,83		91,71	-1128,35	83,47
CaO(т)	-635,09		38,07	-603,46	42,05
Ca(OH) ₂ (т)	-985,12		83,39	-897,52	87,49
Fe ₃ O ₄ (т)	-1117,13		146,19	-1014,17	150,79
H ₂ O(г)	-241,81	-44,02	188,72	-228,61	33,61
H ₂ O(ж)	-285,83		69,85	-237,23	75,30
HCl(г)	-92,31		186,79	-95,30	29,14
HBr(г)	-36,38		198,58	-53,43	29,14
MgO(т)	-601,49		27,07	-569,27	37,20
MgCO ₃ (т)	-1095,85		65,10	-1012,15	76,11
Mg(OH) ₂ (т)	-924,66		63,18	-833,75	76,99
NH ₃ (г)	-45,94		192,66	-16,48	35,16
NH ₄ Cl(с)	-314,22		95,81	-203,22	84,10
NO ₂ (г)	33,89		240,45	52,29	37,11
NO(г)	90,37		210,62	87,58	29,83
N ₂ O ₄ (г)	11,11		304,35	99,68	79,16
SO ₂ Cl ₂ (г)	-358,70		311,13	-318,85	77,14
COCl ₂ (г)	-219,50		283,64	-205,31	57,76
SO ₂ (г)	-296,90		248,07	-300,21	39,87
SO ₃ (г)	-395,85		256,69	-371,17	50,09
CH ₄ (г)	-74,85	-890,31	186,27	-50,85	35,71
C ₂ H ₂ (г)	226,75	-1299,63	200,82	209,21	43,93
C ₂ H ₄ (г)	52,30	-1410,97	219,45	68,14	43,56
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-1559,88	229,49	-32,93	52,64
CH ₃ CHO(г)	-166,00	-1193,07	264,20	-132,95	54,64
C ₂ H ₅ OH(г)	-234,80	-1409,00	281,38	-167,96	65,75
C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,98	-1366,70	160,67	-174,15	111,96
CH ₃ OH(г)	-201,00	-763,4	239,76	-162,38	44,13
CH ₃ OH(ж)	-238,70	-726,64	126,70		81,60
CH ₃ COOH(ж)	-484,09	-874,57	159,80	-389,36	123,40
C ₆ H ₆ (г)	82,93	-3301,59	269,20		81,67
C ₆ H ₆ (ж)	49,04	-3267,70	173,20		136,10
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж)	-469,50	-2254,21	259,00	-332,74	170,00
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр.)	-2221,00	-5648,00	360,00		425,00
C ₆ H ₅ NH ₂ (ж)	29,70	-3396,20	192,00		191,00

Таблица 3П

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 298 К

Название кислоты	Формула	Название солей	Сила кислоты, значение K_d	Название основания	Формула	Сила основания, значение K_d
Азотистая	HNO_2	Нитриты	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты	$5,8 \cdot 10^{-10}$	Серебра гидроксид	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Метаборная	HBO_2	Метабораты	$7,5 \cdot 10^{-10}$	Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 9,6 \cdot 10^{-4}$
Бромноватистая	HOBrg	Гипобромиты	$2,1 \cdot 10^{-9}$			$K_2 3,0 \cdot 10^{-8}$
Иодноватистая	HOI	Гипоидиты	$2 \cdot 10^{-11}$	Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2 4,0 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	Формиаты	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 4,4 \cdot 10^{-5}$
Селеноводородная	H_2Se	Селениды	$K_1 1,7 \cdot 10^{-4}$			$K_2 1,5 \cdot 10^{-9}$
			$K_2 1,0 \cdot 10^{-11}$	Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 1,8 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты	$K_1 1,6 \cdot 10^{-2}$			$K_3 1,4 \cdot 10^{-12}$
			$K_2 6,3 \cdot 10^{-6}$	Кобальта гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_2 4,0 \cdot 10^{-5}$
Сероводородная	H_2S	Сульфиды	$K_1 6,0 \cdot 10^{-3}$	Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 1,3 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 1,0 \cdot 10^{-14}$	Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 1,4 \cdot 10^{-9}$
Теллуристая	H_2TeO_3	Теллуриды	$K_1 3,0 \cdot 10^{-3}$	Меди гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 3,4 \cdot 10^{-7}$
			$K_2 2,0 \cdot 10^{-6}$	Никеля гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 2,5 \cdot 10^{-5}$
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$	Кадмия гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 5,0 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$	Хрома гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 1,0 \cdot 10^{-10}$
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты	$1,8 \cdot 10^{-5}$			
Хлорноватистая	HOCl	Гипохлориты	$5,0 \cdot 10^{-8}$			
Фосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$			
			$K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$			
			$K_3 2,2 \cdot 10^{-13}$			
Фтороводородная	HF	Фториды	$6,6 \cdot 10^{-4}$			
Синильная	HCN	Цианиды	$7,9 \cdot 10^{-10}$			
Родановодородная	HCNS	Роданиды	$1,0 \cdot 10^{-4}$			
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Оксалаты	$K_1 5,4 \cdot 10^{-2}$			
			$K_2 5,4 \cdot 10^{-2}$			

**Предельная подвижность некоторых ионов
и предельная молярная проводимость
в водных растворах при 25 °С**

Катион	$u_+^o \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\lambda_+^o, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	Анион	$u_-^o \cdot 10^8, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\lambda_-^o, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	36,3	349,8	OH ⁻	20,6	199,2
Li ⁺	4,0	38,7	F ⁻	5,7	55,4
Na ⁺	5,2	50,3	Cl ⁻	7,9	76,3
K ⁺	7,6	73,5	I ⁻	8,0	76,9
Rb ⁺	8,0	77,5	NO ₃ ⁻	7,4	71,5
Cs ⁺	8,0	77,2	CH ₃ COO ⁻	4,2	40,9
NH ₄ ⁺	7,6	73,7	HCO ₃ ⁻	4,6	44,5
Mg ²⁺	5,5	106,1	CO ₃ ²⁻	7,2	138,6
Ca ²⁺	6,2	119,0	H ₂ PO ₄ ⁻	3,7	36,0
Fe ²⁺	5,5	107,0	HPO ₄ ²⁻	6,8	114,0
Fe ³⁺	7,0	204,0	SO ₄ ²⁻	8,3	159,6

**Стандартные электродные потенциалы
некоторых электрохимических реакций с участием металлов**

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В	Характеристика металла
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$ $\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$ $\text{Rb}^+ + e \rightarrow \text{Rb}$ $\text{Cs}^+ + e \rightarrow \text{Cs}$ $\text{Ba}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ba}$ $\text{Sr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sr}$ $\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$ $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$ $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$ $\text{Be}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Be}$ $\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-3,045 -2,925 -2,925 -2,923 -2,906 -2,888 -2,866 -2,714 -2,363 -1,847 -1,662	Активные металлы
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ti}$ $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$ $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$ $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$ $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$ $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$ $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ $\text{Mo}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Mo}$ $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$ $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ $\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	-1,628 -1,180 -0,763 -0,744 -0,440 -0,403 -0,277 -0,250 -0,200 -0,136 -0,126 0	Металлы средней активности
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}$ $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ $\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}$ $\text{Pd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pd}$ $\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$ $\text{Au}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Au}$	+0,2 +0,337 +0,799 +0,854 +0,987 +1,2 +1,498	Малоактивные металлы

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
некоторых реакций**

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,13
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,08
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0,05
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,10
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,141
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,536
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,543
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,56
$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,810
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightarrow \text{CuI}$	+0,86
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,870
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,940
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,087
$6\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,197

Окончание табл. 6П

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	+1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	+1,494
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$	+1,80
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	+2,87

Учебное издание

ХИМИЯ

Составители:

Брель Анатолий Кузьмич,
Захарова Екатерина Константиновна

Корректурa и компьютерная верстка *Е. Е. Таракановой*
Дизайн обложки *С. Е. Акимовой*

Директор Издательства ВолгГМУ *И. В. Казимирова*

Подписано в печать 10.09.2021 г. Формат 60х84/16.
Усл. печ. л. 18,83. Уч.-изд. л. 17,63. Тираж 150 экз. Заказ № 191.

Волгоградский государственный медицинский университет
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1.

Издательство ВолгГМУ
400006, Волгоград, ул. Дзержинского, 45.