

**Лекции по биоорганической химии
для студентов 1 курса медицинского факультета,
специальность “лечебное дело”**

**кафедра органической химии
лектор к.х.н., доцент Сорокина Е.А.**

Введение

Органическая химия - это химия соединений углерода. В состав органических соединений входят кроме атомов углерода атомы водорода, азота, серы, фосфора, кремния, металлы, галогены. Название “органическое соединение” употреблялось уже в конце XVIII в., а термин “органическая химия” впервые введен в начале XIX в. Берцелиусом который считал, что органические вещества образуются только в организмах в результате жизнедеятельности при участии “жизненной силы” (“теория витализма”). В 1828 г. Ф. Велер синтезировал из неорганического вещества (цианат аммония) органическое вещество – мочевины и “теории витализма” был нанесен сокрушительный удар. Теоретической основой органической химии является **теория химического строения**. Основоположителем которой был Александр Михайлович Бутлеров – великий русский химик (1861 г.) Ее фундаментальные положения объясняют строения, свойства, реакционную способность органических соединений:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в строгой последовательности согласно их валентностям. Такая последовательность называется *химическим строением молекулы*.
2. Свойства молекул зависят не только от числа и природы атомов, входящих и состав молекул, но и от строения молекулы.
3. Атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга, что отражается на свойствах молекул.
4. Зная свойства молекулы, можно предположить ее строение. Зная строение молекулы, можно описать ее свойства.

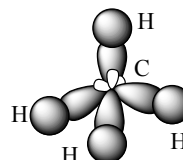
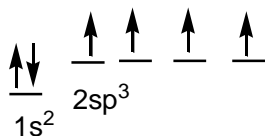
Алканы

Алканами (предельные углеводороды, парафины) - ациклические насыщенные соединения углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} . В соответствии с общей формулой алканы образуют *гомологический ряд* (от греч. homolog - сходный), в котором гомологи отличаются друг от друга на гомологическую разность ($-CH_2-$).

Первые четыре представителя имеют полусистематические названия – метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}). Названия последующих членов ряда строятся из корня (греческие числительные) и суффикса **-ан**: пентан (C_5H_{12}), гексан (C_6H_{14}), гептан (C_7H_{16}), октан (C_8H_{18}), нонан (C_9H_{20}), декан ($C_{10}H_{22}$). Одновалентные радикалы, образуемые в результате формального удаления атома водорода от атома углерода, называют, заменяя суффикс **-ан** на **-ил**: – метил (CH_3-), этил (CH_3-CH_2-), пропи́л ($CH_3-CH_2-CH_2-$) и т.д.

Атомы углерода в алканах находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Атом углерода способен образовать четыре равноценные связи (σ -связи). Оси четырех sp^3 -орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, валентные углы равны $109^\circ 28'$.

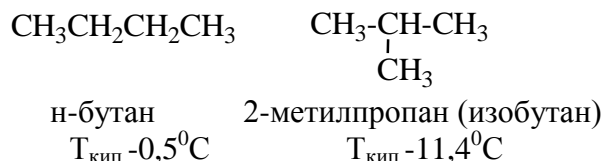
Пространственное строение метана:



Энергия C-C связи $E_{C-C} = 351$ кДж/моль, длина C-C связи 0,154 нм. Фрагменты молекул могут свободно вращаться относительно друг друга вокруг углерод-углеродных связей. И поэтому алканы, начиная с этана CH_3-CH_3 , существуют в различных пространственных формах (*конформациях*), обусловленных внутримолекулярным вращением по σ -связям C-C, и проявляют так называемую поворотную (конформационную) изомерию.

Связь C-C в алканах является *ковалентной неполярной*. Связь C-H - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 - для углерода и 2,1 - для водорода).

Для алканов, начиная с бутана, существуют *структурные изомеры* (изомеры строения), различающиеся порядком связывания между атомами углерода, с одинаковым качественным и количественным составом и молекулярной массой, но различающихся по физическим свойствам.

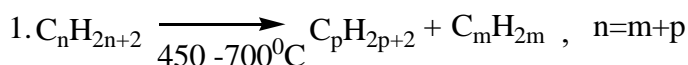


С увеличением числа атомов углерода в составе молекул увеличиваются возможности для разветвления цепи, т.е. количество изомеров растет с ростом числа углеродных атомов.

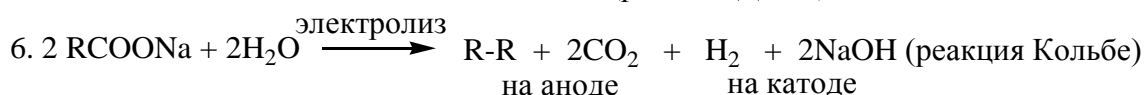
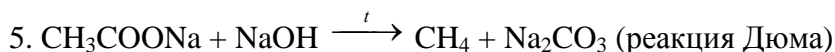
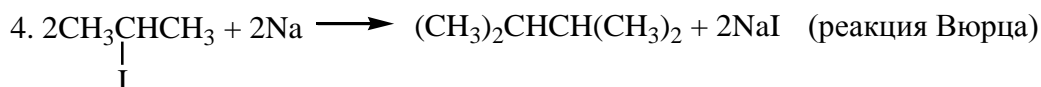
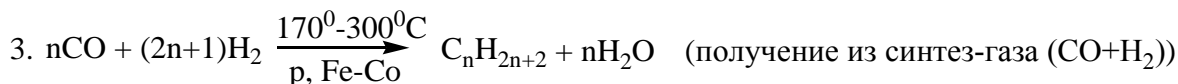
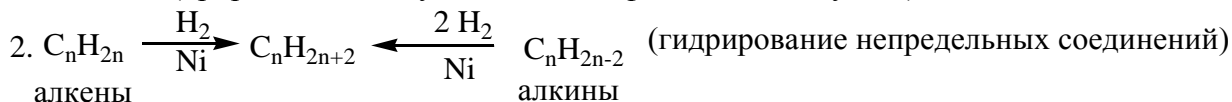
Физические свойства

При обычных условиях $\text{C}_1\text{-C}_4$ – газы без запаха; $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ – жидкости с характерным бензиновым запахом; с C_{16} – высшие алканы – твердые вещества без запаха. Алканы практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в углеводородах и их галогенопроизводных.

Способы получения



Крекинг нефти (промышленный способ). Также алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь).

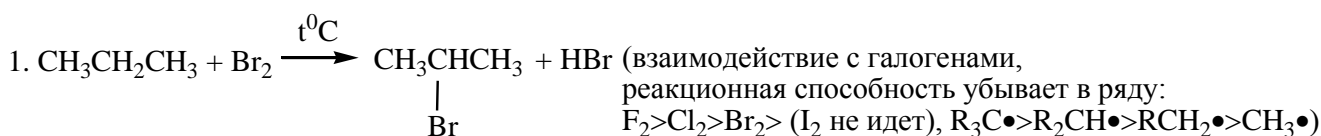


Химические свойства

Алканы относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам. Причиной химической устойчивости алканов является высокая прочность σ -связей С-С и С-Н, а также неполярность связей С-С и очень низкая полярность связей С-Н.

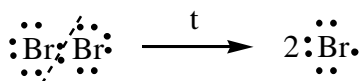
Алканы устойчивы в обычных условиях к действию концентрированных кислот и концентрированной щелочи, не окисляются сильными окислителями KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, не взаимодействуют со щелочными металлами. Химические свойства связаны главным образом, с разрывом С-Н связей, а именно замещением водорода на другие атомы и группы. Все реакции происходят в специальных (довольно жестких) условиях и идут по *радикальному механизму* (S_R).

Качественные реакции: отсутствие обесцвечивания растворов Br_2 и KMnO_4 в воде при 20°C .

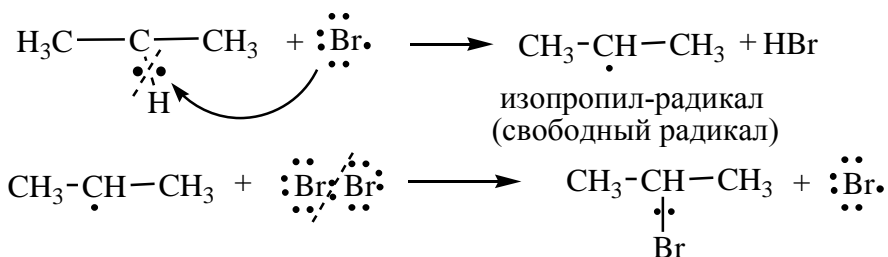


Механизм реакций галогидирования на примере бромирования пропана:

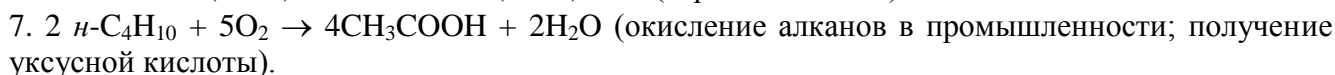
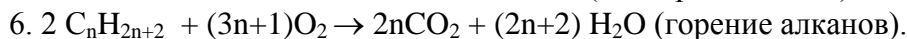
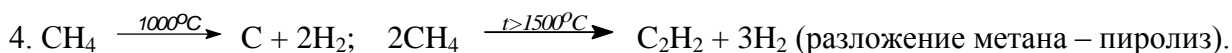
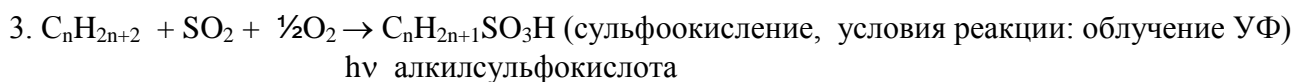
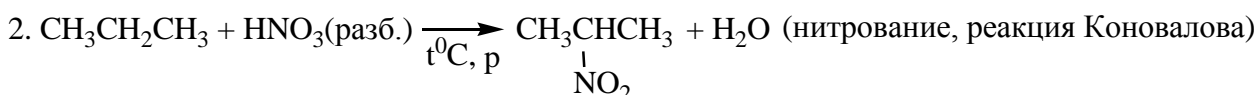
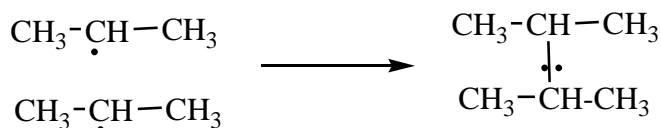
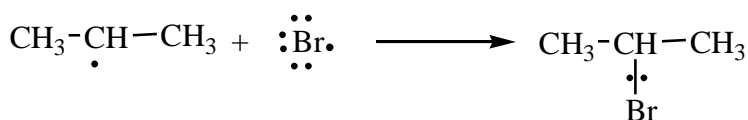
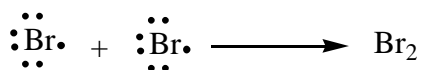
I этап. Иницирование.



II этап. Рост цепи.



III этап. Обрыв цепи (рекомбинация свободных радикалов или атомов).



Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека. Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Парафин (смесь твердых алканов C_{19} - C_{35}) - белая твердая масса без запаха и вкуса ($T_{\text{пл}} = 50-70^\circ\text{C}$) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д. В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным

сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

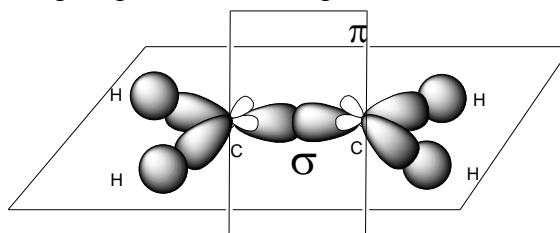
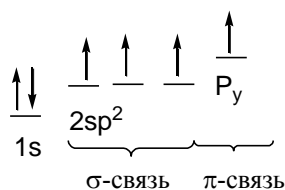
Алкены

Алкены (непредельные углеводороды, этиленовые углеводороды, олефины) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов C_nH_{2n} .

По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ен**: этан (CH_3-CH_3) – *этен* ($CH_2=CH_2$); пропан ($CH_3-CH_2-CH_3$) – *пропен* ($CH_2=CH-CH_3$) и т.д. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т.е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса **-ен**.

В молекуле алкена ненасыщенные атомы углерода находятся в sp^2 -гибридации, а двойная связь между ними образована σ - и π -связью. sp^2 -Гибридные орбитали, направлены друг к другу под углом 120° , и одна негибридизованная $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных атомных орбиталей.

Пространственное строение этилена:



длина связи $C=C$ 0,134 нм, энергия связи $C=C$ $E_{C=C} = 611$ кДж/моль, энергия π -связи $E_\pi = 260$ кДж/моль.

Виды изомерии: а) изомерия цепи; б) изомерия положения двойной связи; в) Z,E (cis, trans) – изомерия, вид пространственной изомерии.

Способы получения

- $CH_3-CH_3 \xrightarrow{Ni, t} CH_2=CH_2 + H_2$ (дегидрирование алканов)
- $C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4, 170^\circ C} CH_2=CH_2 + H_2O$ (дегидратация спиртов)
- $CH_3CH_2\underset{\substack{| \\ Cl}}{CH}CH_3 \xrightarrow[\text{спирт}]{KOH} CH_3CH=CHCH_3 + KCl + H_2O$ (дегидрогалогенирование алкилгалогенидов по правилу Зайцева)
- $CH_2Cl-CH_2Cl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + CH_2=CH_2$ (дегалогенирование дигалогенопроизводных)
- $HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni, t} CH_2=CH_2$ (восстановление алкинов)

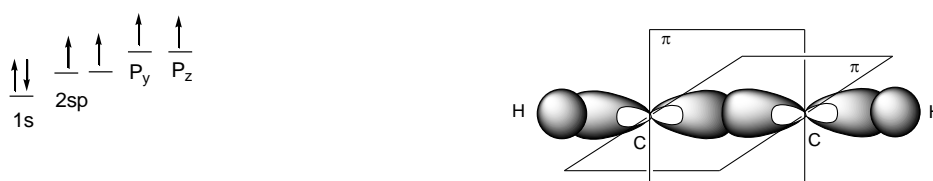
Физические свойства

Низшие члены гомологического ряда алкенов с C_2H_4 до C_4H_8 – газы, начиная с C_5H_{10} – жидкости, с $C_{18}H_{36}$ – твердые вещества. Алкены практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Простейший представитель ряда алкинов $\text{CH}\equiv\text{CH}$ имеет тривиальное название ацетилен. По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ин**: этан ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) – *этин* ($\text{CH}\equiv\text{CH}$); пропан ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) – *пропин* ($\text{HC}\equiv\text{C-CH}_3$); и т.д. Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. Часто алкины называют по принципу замещения атомов водорода в ацетилене на углеводородные радикалы, например, метилацетилен $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_3$.

В образовании тройной связи участвуют атомы углерода в *sp*-гибризованном состоянии. Каждый из них имеет по две *sp*-гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 180° , и две негибридных *p*-орбитали, расположенных под углом 90° по отношению друг к другу и к *sp*-гибридным орбиталиям.

Пространственное строение ацетилена:



Виды изомерии: 1) изомерия положения тройной связи; 2) изомерия углеродного скелета; 3) межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами. Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не существует.

Способы получения

- $\text{CaO} + 3\text{C} \xrightarrow{t} \text{CaC}_2 + \text{CO}; \quad \text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CH}\equiv\text{CH}$ (получение ацетилена)
- $2\text{CH}_4 \xrightarrow{t > 1500^\circ\text{C}} \text{HC}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2$ (крекинг углеводородов)
- $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{в спирте}} \text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ (дегалогенирование)
- $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl} + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{в спирте}} \text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

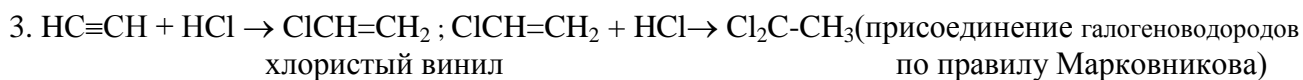
Физические свойства

Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. При обычных условиях алкины $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_4\text{H}_6$ – газы, $\text{C}_5\text{H}_8\text{-C}_{16}\text{H}_{30}$ – жидкости, с $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ – твердые вещества. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Алкины плохо растворимы в воде, лучше – в органических растворителях.

Химические свойства

Для алкинов характерны реакции присоединения, замещения терминального атома водорода. Алкины полимеризуются, изомеризуются, вступают в реакции конденсации. Алкины труднее, чем алкены вступают в реакции электрофильного присоединения.

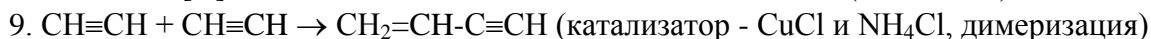
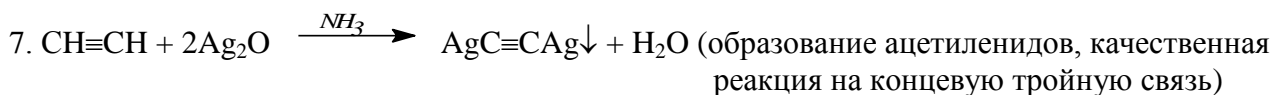
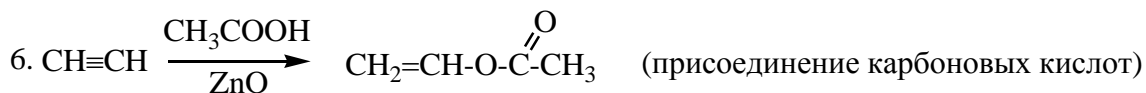
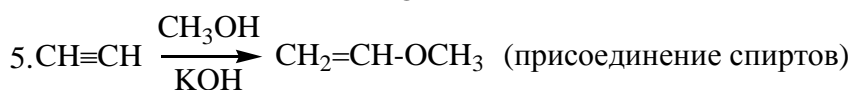
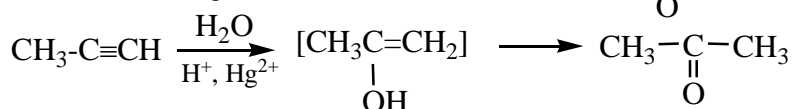
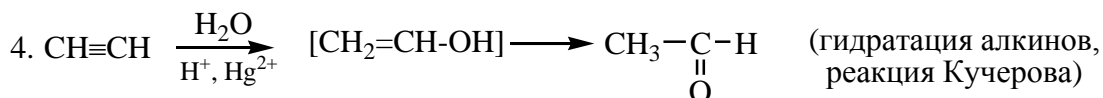
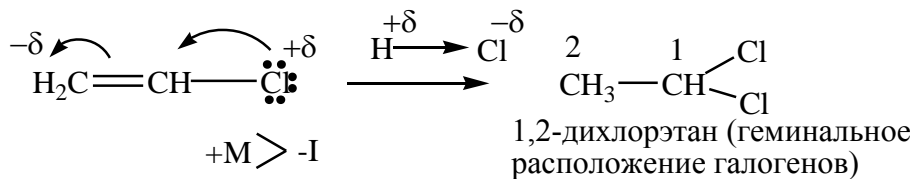
- $\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_3$ (гидрирование)
- $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}; \quad \text{CHBr}=\text{CHBr} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2\text{-CHBr}_2$ (присоединение галогенов, качественная реакция)



хлористый винил

по правилу Марковникова)

Присоединение 2-го моля HCl к молекуле хлористого винила происходит в соответствии с поляризацией молекулы субстрата (AdE).



Применение алкинов

Наибольшее практическое значение имеют ацетилен и винилацетилен. Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ: уксусной кислоты, поливинилхлорида, синтетического каучука. Винилацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука.

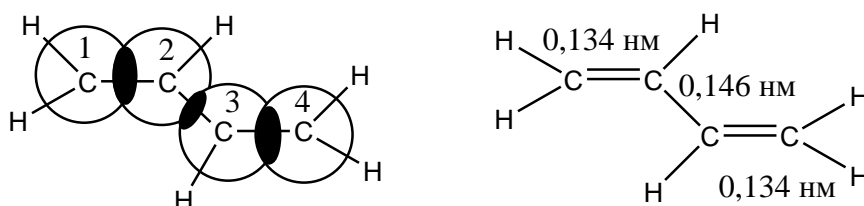
Сопряженные диены

Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}.

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают три типа двойных связей в диенах: 1) изолированные двойные связи разделены в цепи двумя или более σ-связями - CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂ (разделенные sp³-атомами углерода, такие двойные связи не оказывают друг на друга взаимного влияния и вступают в те же реакции, что и двойная связь в алкенах); 2) кумулированные двойные связи расположены у одного атома углерода - CH₂=C=CH₂ (подобные диены (аллены) менее стабильны, чем другие диены и при нагревании в щелочной среде перегруппировываются в алкины); 3) сопряженные двойные связи разделены одной σ-связью - CH₂=CH-CH=CH₂. Сопряженные диены представляют наибольший интерес. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью четырех sp²-атомов углерода. Все атомы углерода лежат в одной плоскости, образуя σ-скелет. Негибридизованные p-орбитали каждого атома

углерода перпендикулярны плоскости σ -скелета и параллельны друг другу, взаимно перекрываются, образуя единое π -электронное облако. Такой особый вид взаимного влияния атомов называется сопряжением.

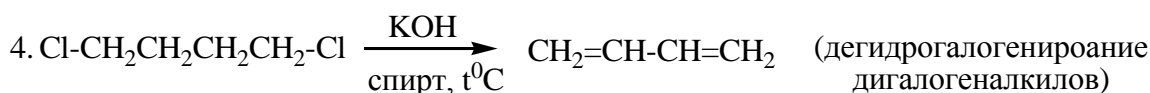
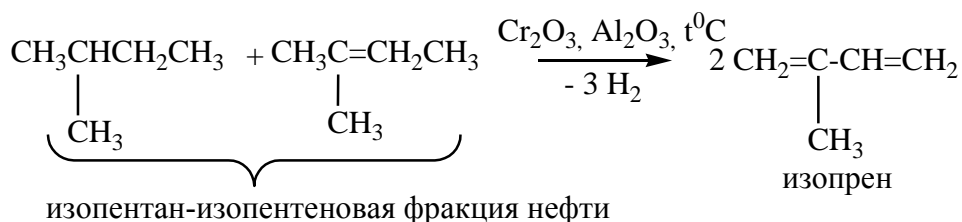
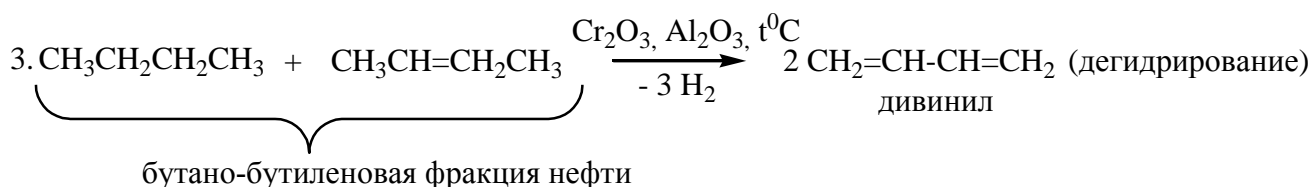
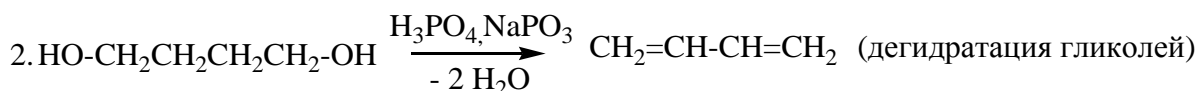
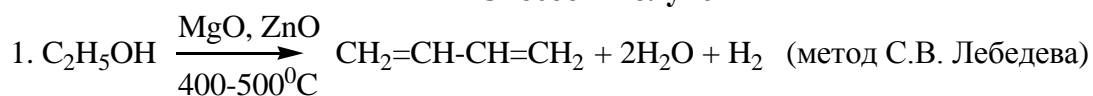
Изображение молекулы бутадиена – 1,3 (вид «сверху») (p-орбитали – в виде окружностей)



Перекрывание p-орбиталей имеет место не только между $C_1 - C_2$, $C_3 - C_4$, но и между $C_2 - C_3$. В связи с этим применяют термин: «сопряженная система». Следствием делокализации электронной плотности является то, что длины связей $C_1 - C_2$ ($C_3 - C_4$) увеличены, по сравнению с длиной двойной связи в этилене (0,132 нм) и составляют 0,137 нм; в свою очередь, длина связи $C_2 - C_3$ меньше, чем в этане $C - C$ (0,154 нм) и составляет 0,146 нм. Диены с сопряженной системой двойных связей более энергетически выгодны.

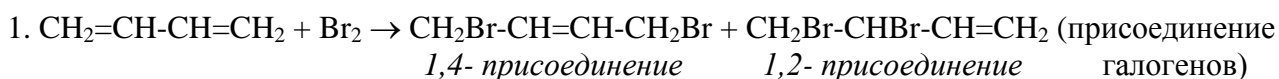
По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) с добавлением окончания **-диен**. Виды изомерии: 1) структурная изомерия; 2) изомерия положения сопряженных двойных связей; 3) изомерия углеродного скелета; 4) пространственная изомерия (диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию).

Способы получения

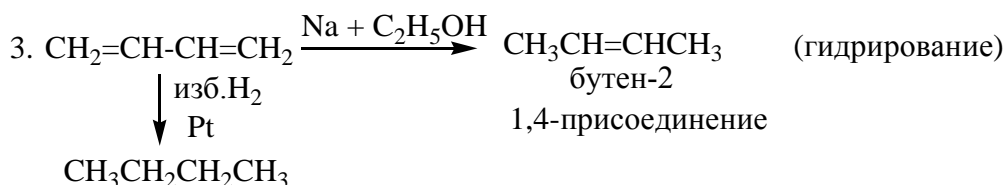
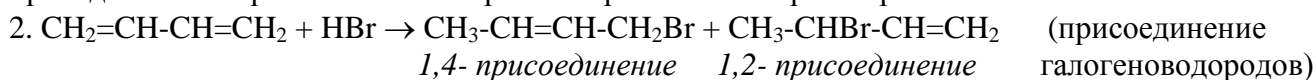


Химические свойства

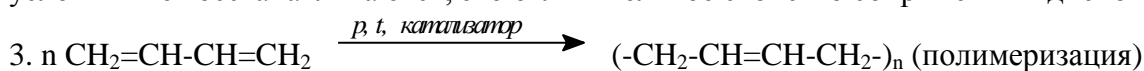
Для сопряженных диенов характерны реакции присоединения. Наличие сопряженной системы π -электронов приводит к особенностям реакций присоединения. Сопряженные диены способны присоединять не только по двойным связям (C_1 и C_2 , C_3 и C_4), но и к концевым (C_1 и C_4) атомам углерода с образованием двойной связи между C_2 и C_3 .



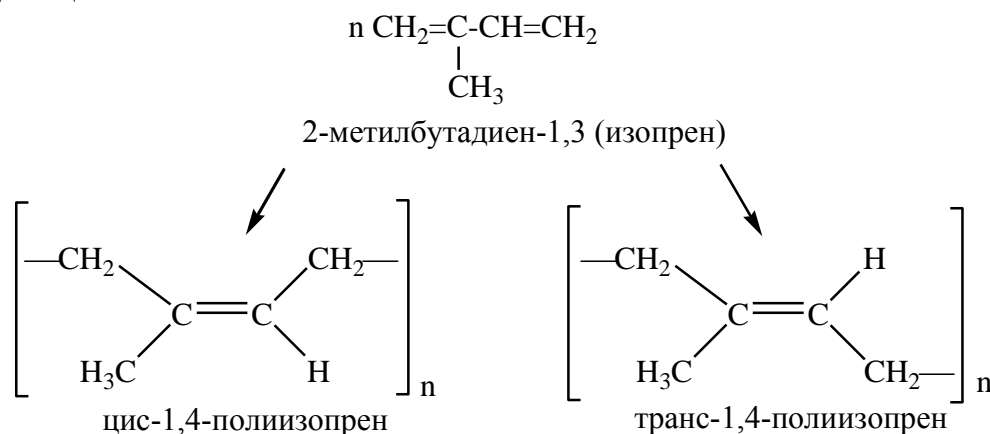
Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от температуры, при которой проводился эксперимент и от полярности применяемого растворителя.



Восстановление с помощью $[\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ называется восстановлением водородом в момент выделения (при взаимодействии натрия и спирта выделяется водород). Алкены в таких условиях не восстанавливаются, это отличительное свойство сопряженных диенов.



Полимеризация важнейшее свойство сопряженных диенов, которая происходит под действием различных катализаторов (AlCl_3 , $\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$) или света. В случае применения определенных катализаторов можно получить продукт полимеризации с определенной конфигурацией цепей.



Цис-конфигурацию имеет натуральный каучук. Макромолекулы натурального каучука имеют спиралевидную структуру цепи из-за того, что изопреновые звенья изогнуты, что создает пространственные препятствия упорядоченному расположению цепей. В каучуке длинные молекулы скручены в спутанны друг с другом в спирали. При растяжении каучука спирали растягиваются, а при снятии напряжения они снова скручиваются. В природе существует еще другой полимер изопрена гуттаперча (транс-конфигурация). Гуттаперча обладает стержнеобразной структурой цепи из-за выпрямленности изопреновых звеньев (цепи с транс-конфигурацией двойных связей могут располагаться одна вдоль другой), поэтому гуттаперча твердый, но хрупкий полимер. Натуральный каучук имеют немногие страны и поэтому его заменяют синтетическими каучуками из дивинила, а также из изопрена.

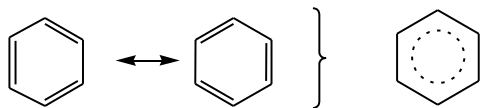
Ароматические углеводороды

Арены или *ароматические углеводороды* – это циклические соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов с замкнутой системой сопряженных связей, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в

настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл. Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией π -электронов в циклической системе. *Критерии ароматичности аренов*: 1) атомы углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии образуют циклическую систему; 2) атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение); 3) замкнутая система сопряженных связей содержит $(4n+2)$ π -электронов, где n – целое число (правило Хюккеля).

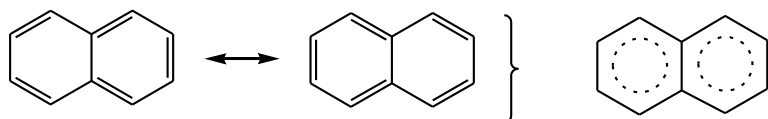
Примеры ароматических систем:

Бензол



Все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации, $n=1$, имеется 6 делокализованных p -электронов.

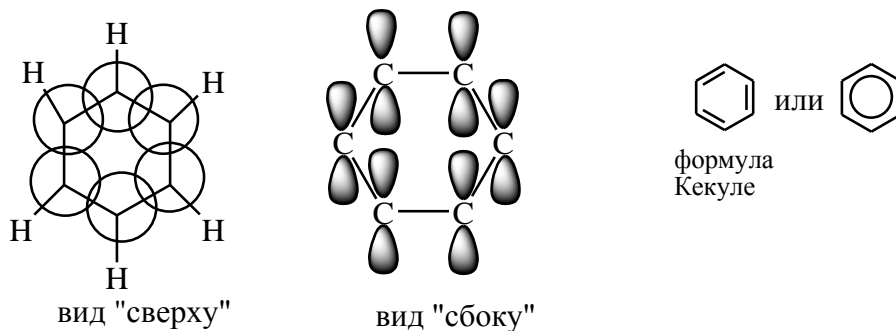
Нафталин



Все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации, $n=2$, имеется 10 делокализованных p -электронов.

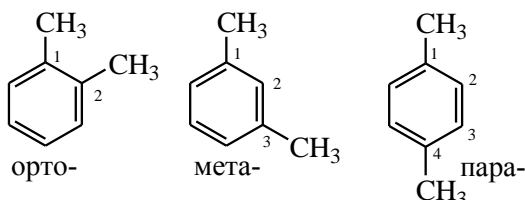
Простейший представитель: бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов. Каждый из шести атомов углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы между каждой парой σ -связей равны 120° . Таким образом, скелет σ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ -связи C-C и C-H лежат в одной плоскости. p -Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних $2p$ -атомных орбиталей, расположенных перпендикулярно плоскости σ -скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца. Все связи C-C в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф.Кекуле), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола еще изображают в виде правильного шестиугольника (σ -скелет) и кружка внутри него, обозначающего делокализованные π -связи.

Вид молекулы бензола:



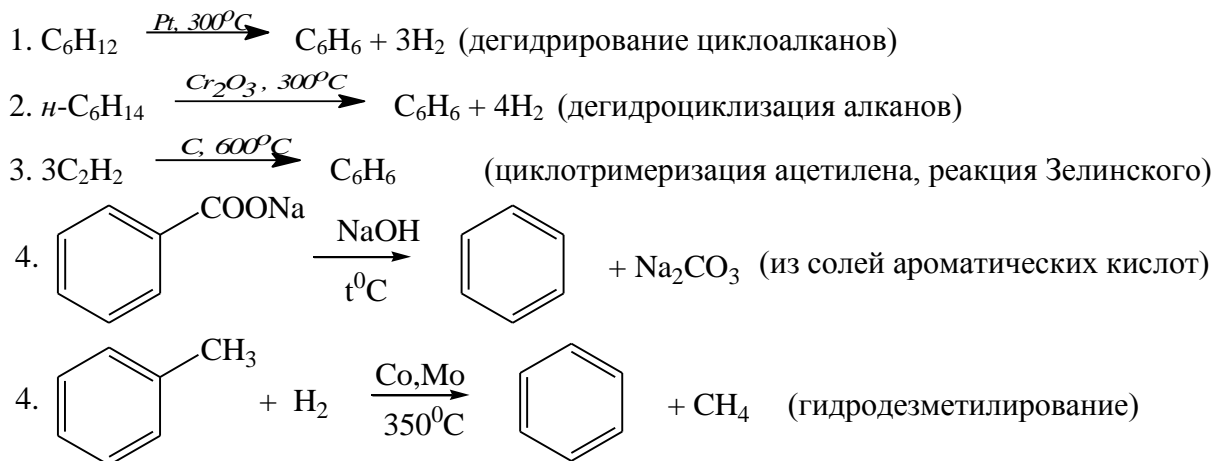
Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R): C_6H_5-R , $R-C_6H_4-R'$. Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$). Для названия ароматических углеводородов широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.). Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова

бензол (корень): $C_6H_5-CH_3$ (метилбензол), $C_6H_5-C_2H_5$ (этилбензол). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R'$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: орто- (о-) заместители соседних атомов углерода кольца (1,2-); мета- (м-) заместители через один атом углерода (1,3-); пара- (п-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).



Виды изомерии (структурная): 1) положения заместителей для ди-, три- и тетра-замещенных бензолов (например, о-, м- и п-ксилолы); 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода; 3) изомерия заместителей (R), начиная с $R=C_2H_5$. Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Способы получения



Химические свойства

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Для аренов наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции электрофильного замещения ($S_E ArH$) атомов водорода, связанных с циклом. Другие реакции (присоединение, окисление), в которых участвуют делокализованные С-С связи бензольного кольца и нарушается его ароматичность, идут с трудом.

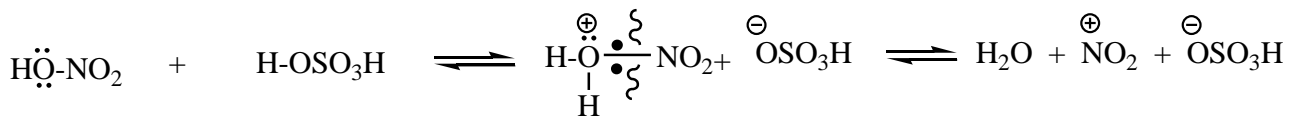
Качественными реакциями для бензола являются отсутствие обесцвечивания бромной воды и раствора $KMnO_4$ при $20^\circ C$.



Реагенты: HNO_3 к./ H_2SO_4 к. (нитрующая смесь); KNO_3/H_2SO_4 к;

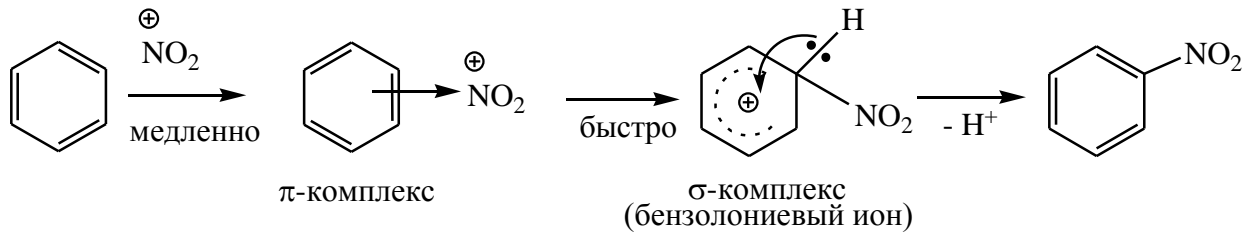
Механизм

а) генерация E^+

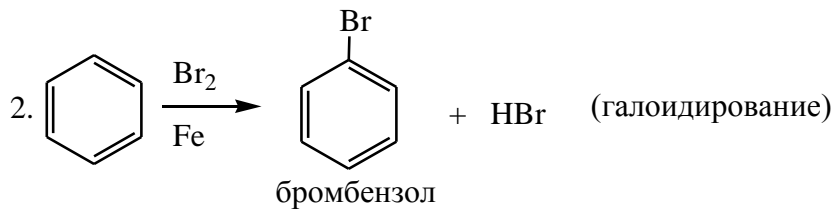
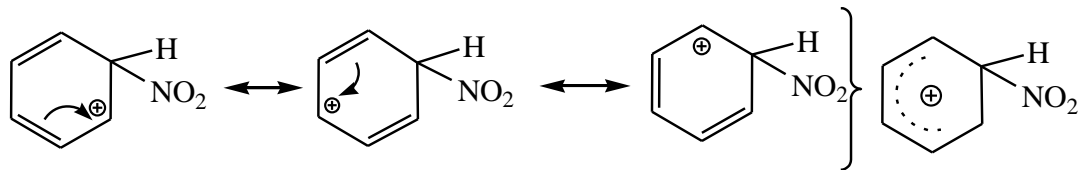


$\text{E}^+ = \text{NO}_2^{\oplus}$ (нитроний-катион)

б)

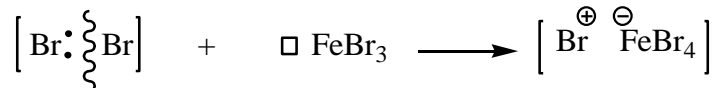


описание σ -комплекса методом резонанса

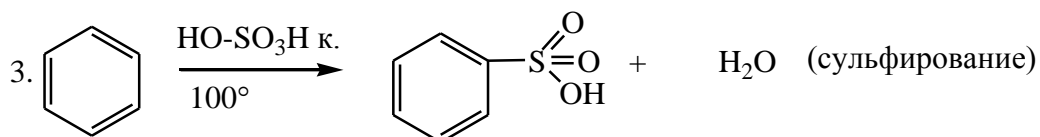


Реагенты: Cl_2 (Br_2) / Fe или FeCl_3 (FeBr_3 , AlCl_3)

генерация E^+ : $\text{Fe} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{FeBr}_3$ (кислота Льюиса)



$\text{E}^+ = \text{Br}^{\oplus}$ (бромоний катион)

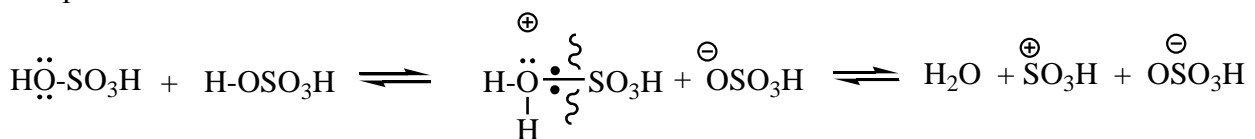


бензолсульфокислота
(ряд аренсульфоновых кислот)

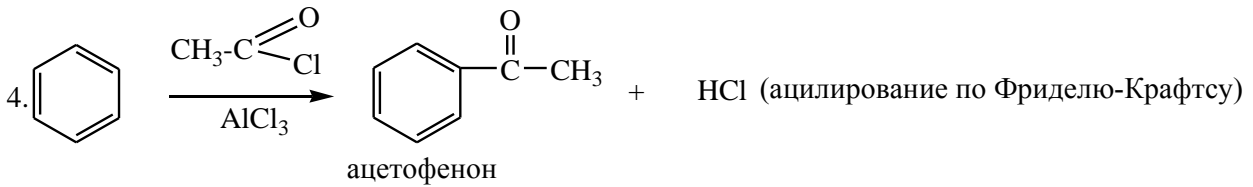
Реагенты: к. $\text{H}_2\text{SO}_4/100^\circ\text{C}$; 8% олеум, 20°C

Механизм

генерация E^+ :

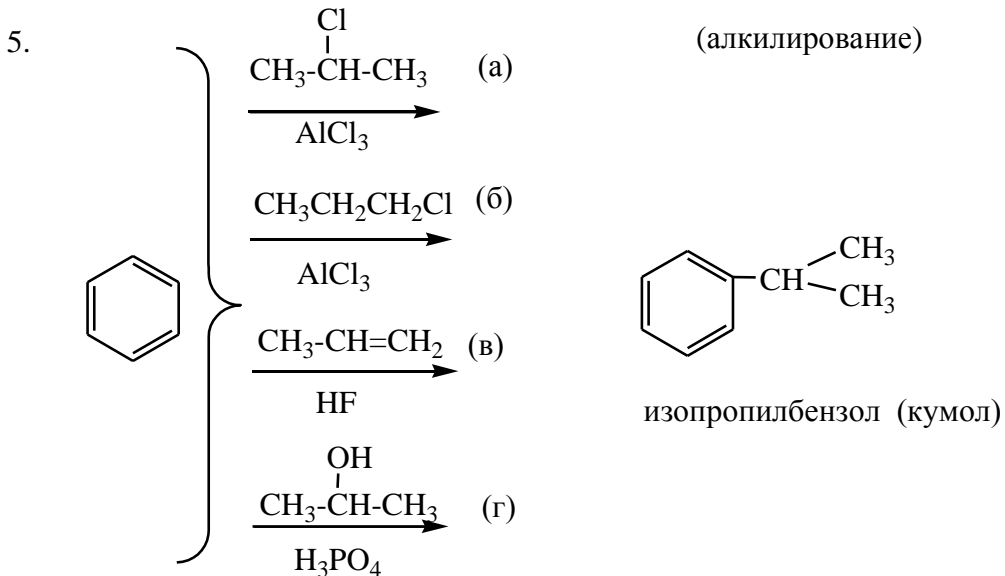
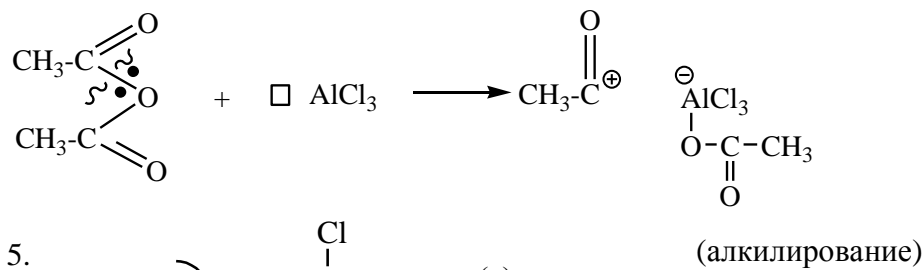
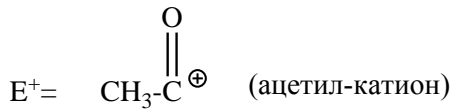
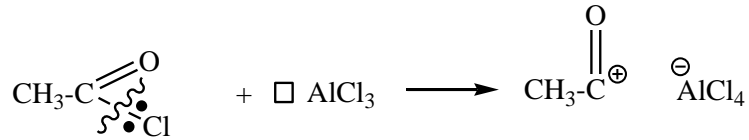


$\text{E}^+ = \text{SO}_3\text{H}^{\oplus}$ (сульфоний-катион)



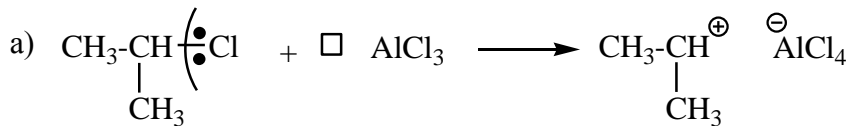
Реагенты: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, AlCl_3 ; $(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}$, AlCl_3

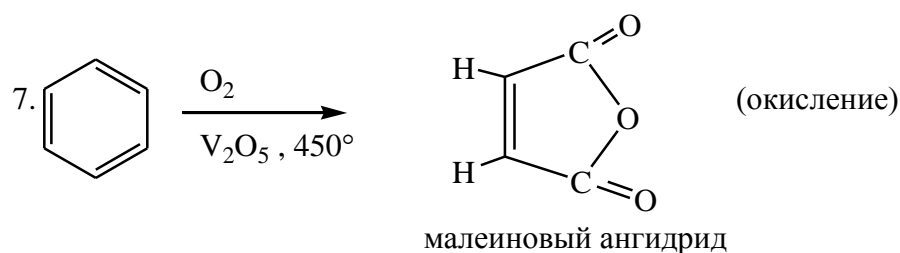
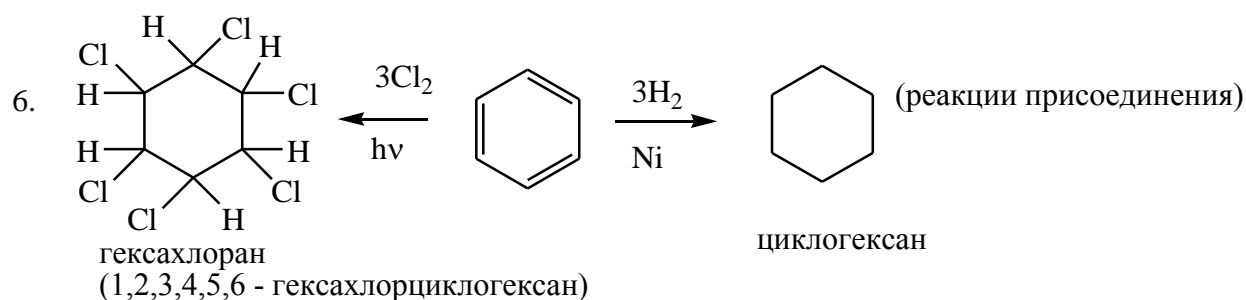
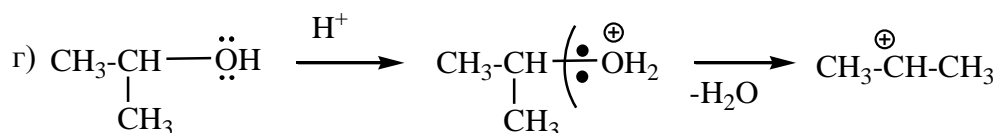
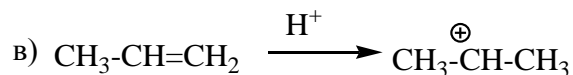
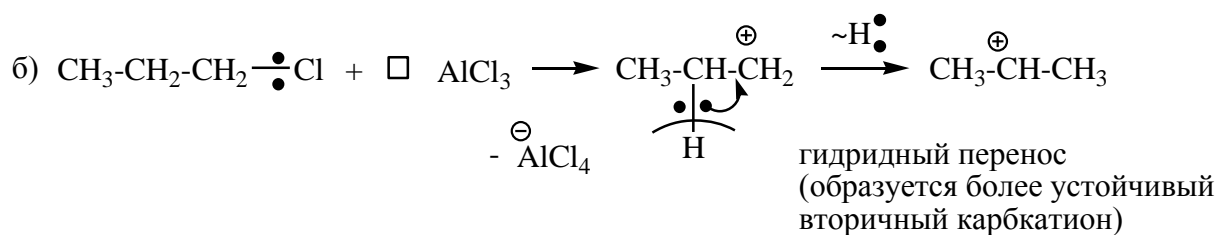
генерация E^+ :



Реагенты: $\text{R}-\text{Cl}$ ($\text{R}-\text{Br}$), AlCl_3 (по Фриделю — Крафтсу)
 $\text{ROH} / \text{H}_3\text{PO}_4$ или BF_3 ; алкены / HF

генерация E^+ :





Классификация заместителей. Влияние заместителей на реакции электрофильного замещения. Правило ориентации.

В молекуле бензола электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода. Но если в кольце находится заместитель, то эта равномерность нарушается. Положение, в которое вступает при электрофильном замещении второй заместитель в ядро уже замещенного бензола, определяются электронными эффектами имеющегося в нем заместителя.

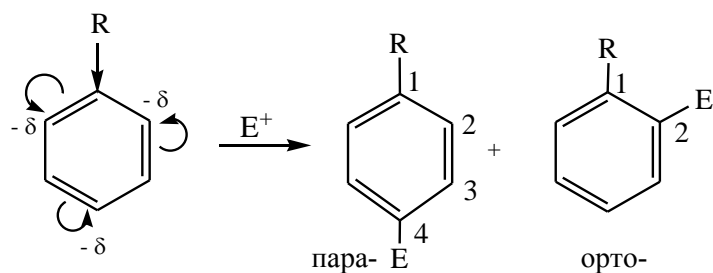
При рассмотрении влияния заместителей на электронную плотность бензольного цикла надо учитывать как индуктивный (I), так и мезомерный (M) эффекты. Под *индуктивным эффектом* понимают смещение электронов по σ -связи (простой) к наиболее электроотрицательному атому. Под *мезомерным эффектом* понимают взаимодействие неподеленной пары электронов атома заместителя, связанного с атомом углерода бензольного цикла, с электронами его π -связи. Если смещение электронов происходит от заместителя к бензольному циклу, то индуктивный и мезомерный эффекты – положительные (+I, +M). Если же смещение электронов происходит в сторону заместителя, то индуктивный и мезомерный эффекты – отрицательные (-I, -M).

Имеются две группы заместителей, которые оказывают противоположное влияние на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

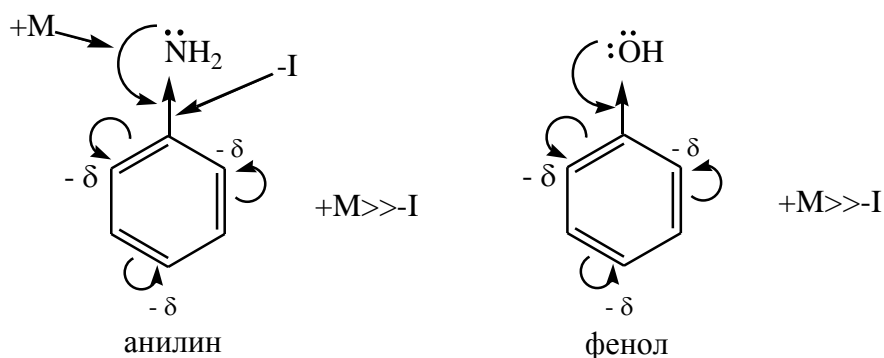
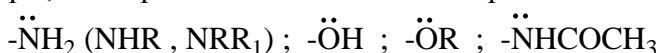
Первую группу заместителей называют *ориентанты I рода*, и они направляют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения, за счет увеличения электронной плотности на ароматическом ядре и облегчают протекание реакций электрофильного замещения по

сравнению с бензолом. К ним относятся: **-OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR, -CH₃ (любой алкил), -NHCOR, -Cl, -Br, -I.**

а) Заместители имеющие **+I** – все алкильные группы (R-).



б) Заместители имеющие **+M** – все функциональные группы, которые содержат неподеленные электронные пары, непосредственно связанные с ароматическим ядром (кроме галогенов).

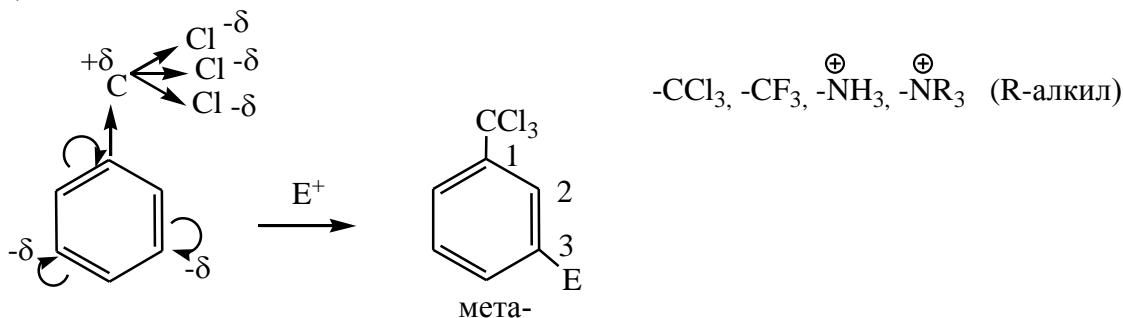


Для действия приведенных выше групп характерно сочетание двух конкурирующих эффектов: положительного мезомерного и отрицательного индуктивного. Мезомерный эффект преобладает и действие заместителя поэтому донорное.

Галогены являются донорами электронов, но дезактивируют ароматическое ядро и направляют новые заместители в орто- и пара-положения, при этом их реакции протекают в условиях более жестких, чем для бензола. Для действия галогенов характерно сочетание положительного мезомерного (+M) и отрицательного индуктивного эффектов (-I) примерно равной силы. Мезомерный эффект (+M) обеспечивает орто-, пара-ориентацию. Значительный отрицательный индуктивный эффект (-I), характерный для галогенов, приводит к общему снижению реакционной способности галогенаренов в реакциях электрофильного замещения.

Вторую группу заместителей называют **ориентанты II рода**, и они направляют новый заместитель в **мета**-положение, оттягивают электронную плотность из ароматического ядра, затрудняют протекание реакций электрофильного замещения (S_E ArH) по сравнению с бензолом. К ним относятся: **-NH₃⁺, -NR₃⁺, -NO₂, -SO₃H, -C≡N, -CHO, -COOH, -COOR, -CF₃, -CCl₃.**

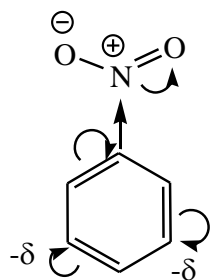
а) Заместители, имеющие **-I**.



трихлорметилбензол

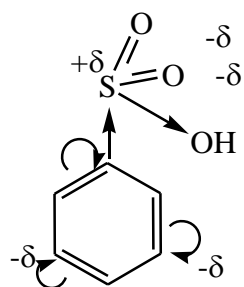
б) Заместители, имеющие –M, -I.

$-\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{C}\equiv\text{N}, -\text{CHO}, -\text{COOH}, -\text{COOR}, -\text{COR}$ (R-алкил)



-I ($\text{C}_{\text{аром}} \rightarrow \text{N}^{\oplus}$)

-M (π, π - сопряжение \bar{p} ароматического ядра и связи $\text{N}=\text{O}$)



-I ($\text{C}_{\text{аром}} \rightarrow \text{S}^{+\delta}$)

-M (π, π - сопряжение \bar{p} ароматического ядра и связи $\text{S}=\text{O}$)

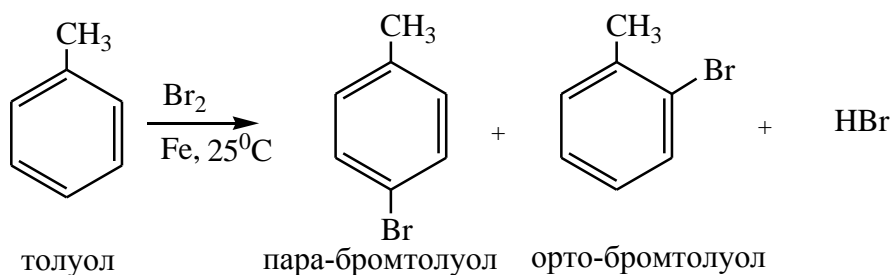
Химические свойства

Гомологи бензола способны реагировать по двум направлениям с участием ароматического ядра и боковой цепи (алкильных групп) в зависимости от природы реагента.

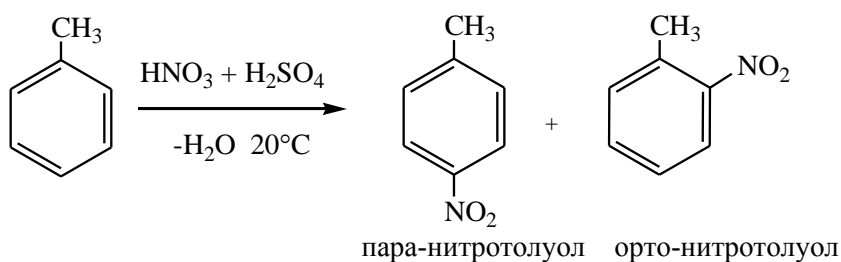
1. Реакции по ароматическому ядру

С участием донорного эффекта алкильной группы реакции электрофильного замещения идут в орто- и пара-положения ароматического ядра, условия мягче чем для бензола.

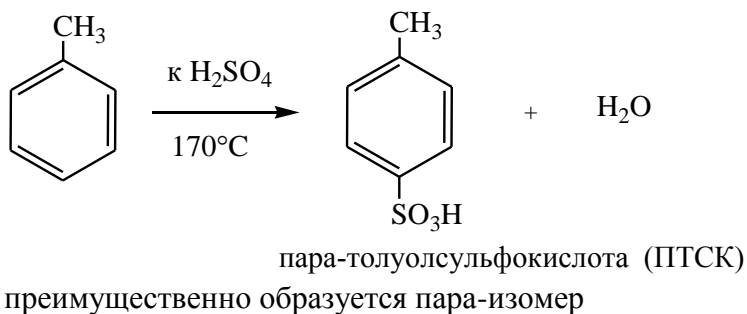
а) галогидирование



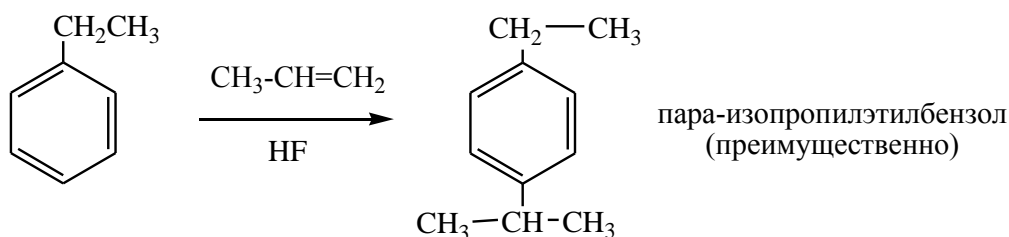
б) нитрование



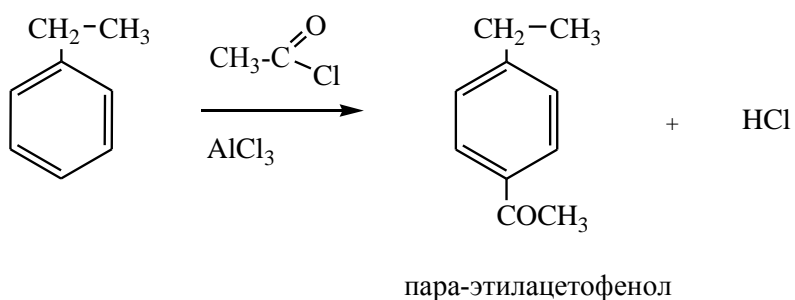
в) сульфирование



г) алкилирование

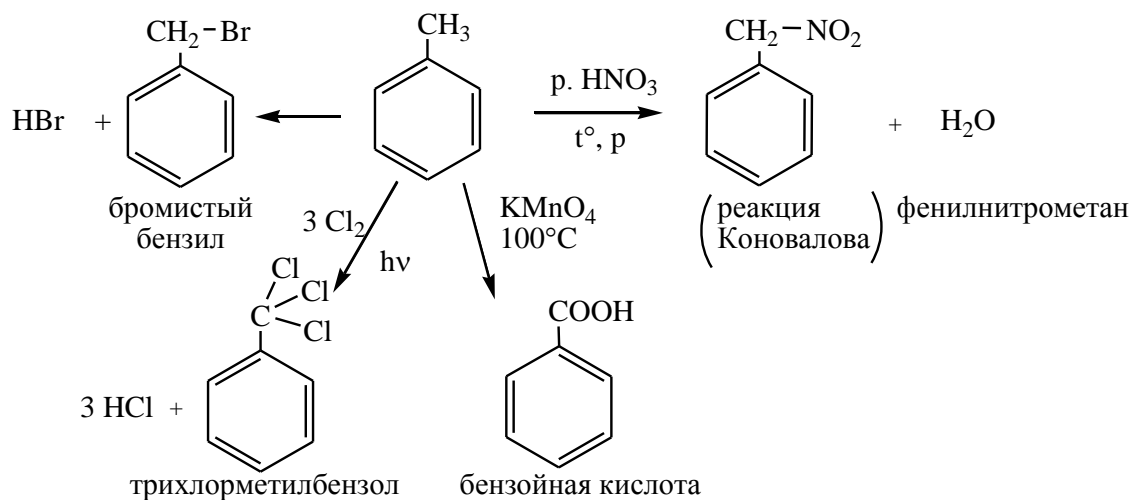


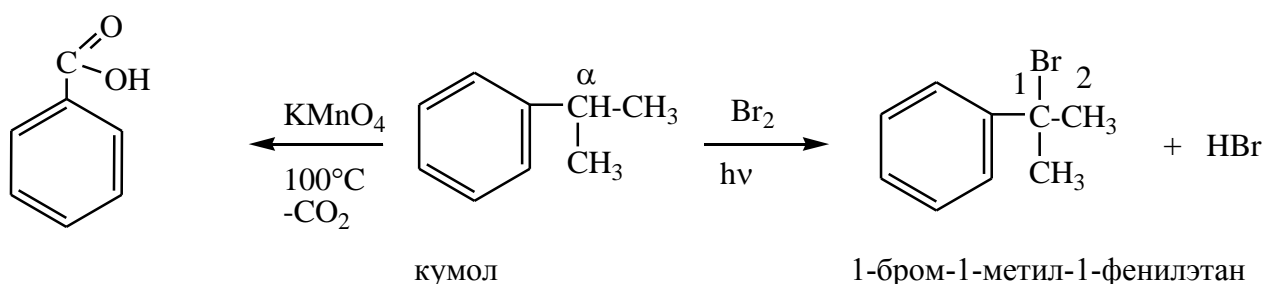
д) ацилирование по Фриделю-Крафтсу



2. Реакции по боковой цепи

Алкильный фрагмент молекулы бензола вступает в реакции радикального замещения с участием атома водорода в α -положении.





Окисление всех гомологов бензола $\text{KMnO}_4/100^\circ\text{C}$ приводит к образованию бензойной кислоты.

Применение ароматических углеводородов

Бензол C_6H_6 используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Тoluол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол). Изопропилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (кумол) – исходное вещество для получения фенола и ацетона. Винилбензол (стирол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ используется для получения ценного полимерного материала полистирола.

Галогенуглеводороды

Галогенуглеводородами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на атомы галогена. В зависимости от характера углеводорода, в молекулу которого введен галоген, их делят на насыщенные (галогеналкилы) и ненасыщенные, ароматические (галогенарилы), а по числу атомов галогена, содержащихся в молекуле, на моно-, ди-, три- и полигалогенуглеводороды. По рациональной номенклатуре названия галогенуглеводородов образуют из названия углеводородного радикала и галогена: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (этилбромид), $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (винилбромид), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (бензилхлорид). По ИЮПАК положение атома галогена указывают цифрой, которая вместе с его названием располагается перед наименованием углеводородного радикала: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1-хлорбутан). Изомерия галогенуглеводородов определяется изомерией углеводородного скелета и положением атома галогена.

Способы получения

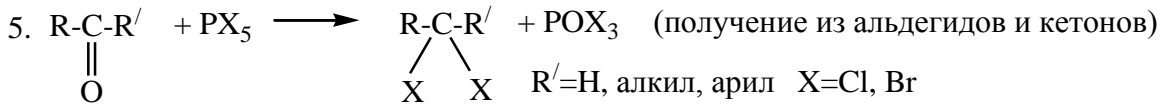
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$ (гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов)
 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$
- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ (получение из спиртов)
 б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$
 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (в присутствии ZnCl_2 , $t^\circ\text{C}$)

Реакция взаимодействия спирта с галогеноводородными кислотами *обратима!* Чтобы добиться большего выхода продукта (RX), т.е. сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять из реакции смеси воду. Поэтому реакцию ведут в присутствии водоотнимающих веществ, например H_2SO_4 (к), или же в безводный спирт пропускают газообразный HX. Чтобы уменьшить количество присутствующей H_2O , удобнее брать не HX, а ее соль, и выделять из нее сухой HX действием H_2SO_4 (к).

- а) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ (галогенирование углеводородов)
- $\text{R-Cl} + \text{NaI} \rightarrow \text{RI} + \text{NaCl}$ (в ацетоне) (замена галогенов)

Если замещают хлор или бром на йод или фтор, то реакцию ведут с солями щелочных металлов (хлориды, бромиды не растворимы в ацетоне). Если замещают галоген с большей

атомной массой галогеном меньшей атомной массой, то применяют соли Ag (растворимость: $\text{AgI} < \text{AgBr} < \text{AgCl}$).

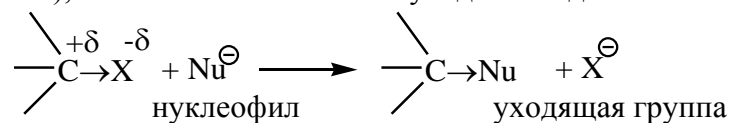


Физические свойства

Физические свойства галогенопроизводных зависят от молекулярной массы и строения радикалов, вида и числа атомов галогена в молекуле. Низшие и средние галогенопроизводные - бесцветные газы или жидкости со своеобразным сладковатым запахом. Температура кипения галогеноалканов с одинаковым количеством углеводородным радикалом повышаются с увеличением атомной массы галогена. Высшие гомологи - бесцветные кристаллические вещества. Все галогенопроизводные - полярные соединения, однако практически нерастворимы в воде (не обладают способностью образовывать прочные водородные связи с молекулами воды, т.к. прочно удерживают свои р - электроны), хорошо растворимы в органических растворителях. Большинство из них обладает специфическим, часто резким запахом, раздражающим слизистую оболочку, некоторые оказывают наркотическое действие (CH_2Cl_2 , CHCl_3), токсичны, являются антисептиками (CHI_3).

Химические свойства

Большинство галогенуглеводородов - весьма реакционноспособные соединения, широко применяемые в разнообразных синтезах. Наиболее характерные реакции этого класса - это **реакции замещения (S)** и **отщепления - (E)**. Широко применяется для разнообразных синтезов взаимодействие галогенопроизводных с металлами (реакция Вюрца, Вюрца-Фиттига). Особенно часто галогенуглеводороды используются в реакциях замещения галогена на другой атом или группу атомов в молекуле. Последние при этом предоставляют свои электроны углероду, с которым связан галоген, (и проявляют таким образом нуклеофильные свойства), замещившийся галоген уходит в виде аниона:



В молекуле галогенопроизводного ковалентная связь между атомом углерода и галогеном вследствие большей электроотрицательности атома галогена поляризована (-I). При этом на атоме углерода дефицит электронной плотности в результате чего он легко атакуется нуклеофилами или ионами, которые могут предоставить электронную пару. Такие реагенты (OH^- , X^- , CN^- , NO_2^- , NH_3) называется нуклеофильными (nucleus - ядро (лат.) и условно будем обозначать Nu. Нуклеофил - частица, имеющая избыток электронной плотности (отрицательный заряд или неподеленная пара электронов и атакующая электронодефицитный атом углерода. Реакции замещения, протекающие с участием нуклеофилов, называются реакциями нуклеофильного замещения и обозначаются S_N .

Природа галогена обуславливает полярность, поляризуемость и прочность связи углерод - галоген, в конечном счете определяет реакционную способность галогеналкана. Реакционная способность моногалогенопроизводных: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$. Ряд соответствует изменению величин энергии связи и длин связей C-X (с учетом размера атома галогена и величины электроотрицательности).

Характеристика связей углерод-галоген.

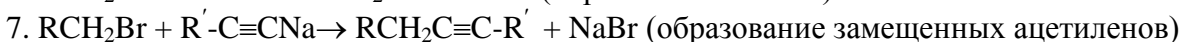
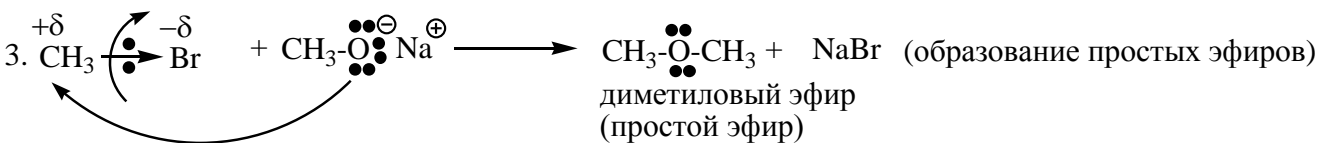
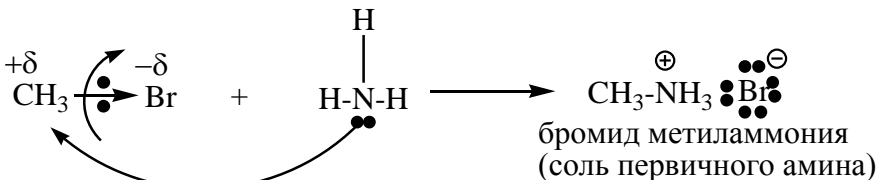
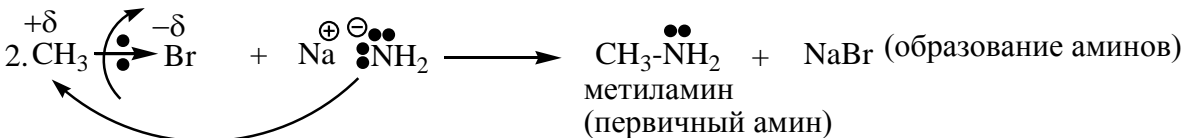
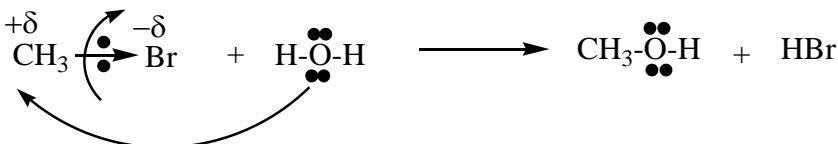
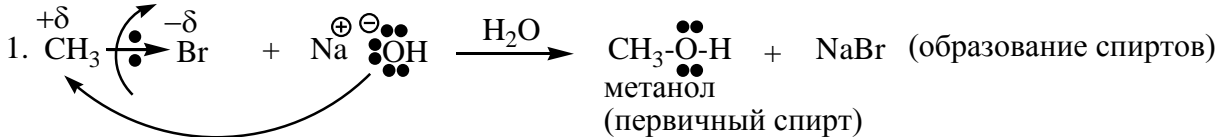
Тип связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	Электроотрицательность элементов (по Полингу)
C-F	0,140	485	4,0
C-Cl	0,176	339	3,5
C-Br	0,194	285	2,8
C-I	0,213	213	2,6

Способность галогенопроизводных к реакциям нуклеофильного замещения связана с особенностью их строения.

Реакции нуклеофильного замещения sp^3 -гибризованного атома углерода

В этих реакциях в результате гетеролитического разрыва связи C- Hal происходит замещение галогена на другие атомы или группы. Реагентами будут молекулы, являющиеся нуклеофилами, или соединения, способные генерировать нуклеофил.

Примеры реакций

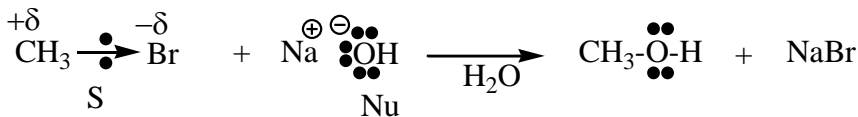


Описанные реакции относятся к реакциям *нуклеофильного замещения*. Нуклеофильное замещение может протекать по двум механизмам: *бимолекулярному S_N2* и *мономолекулярному S_N1* .

Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2

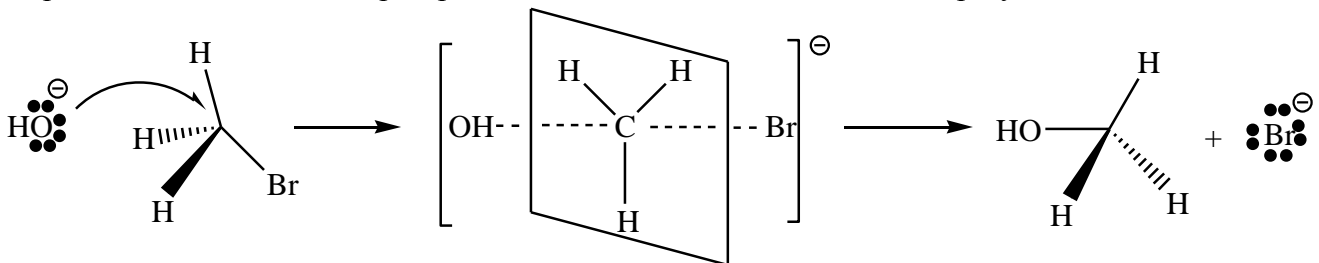
Реакция является бимолекулярной, т.е. скорость реакции зависит от концентрации субстрата – S (моногогалогенопроизводное) и реагента Nu (нуклеофил). В стадии определяющей скорость реакции участвуют молекула S и молекула (анион) реагента.

Пример реакции:



$$V = K_1[S][\text{Nu}]$$

Механизм реакции описывается как переходное состояние, образующееся при столкновении субстрата (S) и нуклеофила (Nu). При этом характер связей является переходным: старая связь C-X не совсем разорвалась, а новая связь C-Nu только образуется.



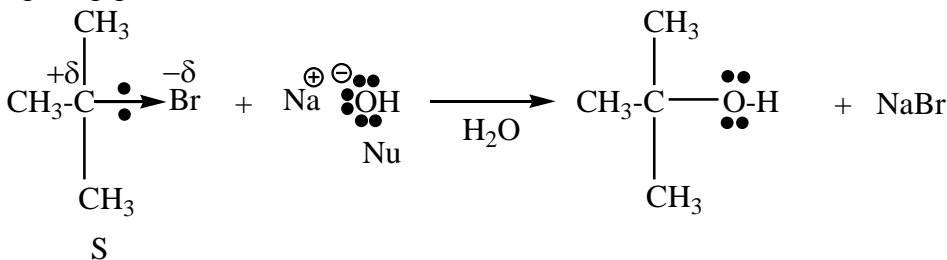
переходное состояние

В переходном состоянии атакуемый атом углерода является пятикоординационным и становится практически плоским. Роль пространственного фактора в механизме S_N2 является решающей. Реализация переходного состояния напрямую зависит от объема алкильного заместителя в субстрате. Чем больше объем (разветвленность) алкильной группы S, тем труднее будет образовываться переходное состояние. Механизм S_N2 реализуется главным образом для *первичных галогенопроизводных*.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1

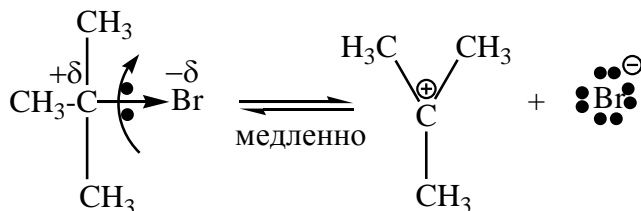
Реакция является мономолекулярной, т.е. скорость реакции зависит от концентрации субстрата. Лимитирующей стадией реакции является диссоциация моногалогенопроизводного за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами растворителя.

Пример реакции:

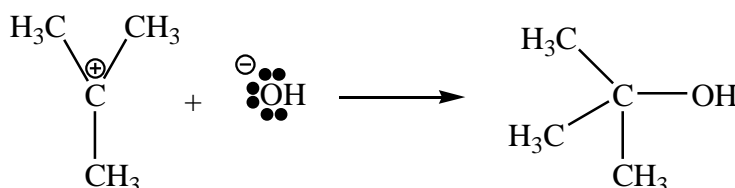


Механизм имеет две стадии.

(1) Диссоциация субстрата, образование карбокатиона (самая медленная стадия, которая и определяет скорость всей реакции).



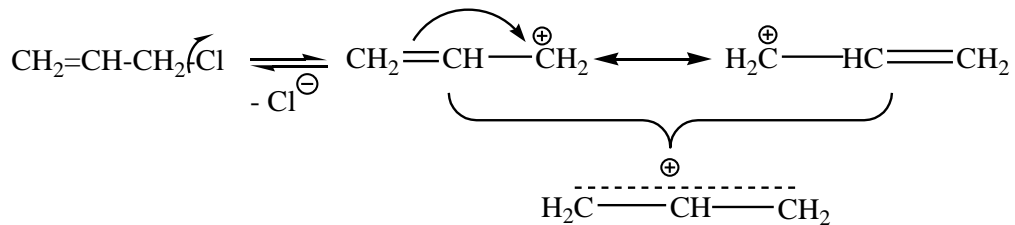
(2) Атака нуклеофила Nu на катион, образование продукта реакции.



Для реализации механизма S_N1 необходимо образование устойчивого карбокатиона. Поскольку наибольшей стабильностью обладают третичные карбокатионы, следовательно по механизму S_N1 реагируют главным образом *третичные галогенопроизводные*. Таким образом, соединения с третичными радикалами реагируют по S_N1 , а с первичными - по S_N2 механизму. Соединения с вторичными радикалами могут реагировать по любому механизму в зависимости от природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя.

Если атом галогена находится у атома углерода, расположенного рядом с ненасыщенным углеродным атомом (в α -положении), то он отличается повышенной реакционной способностью.

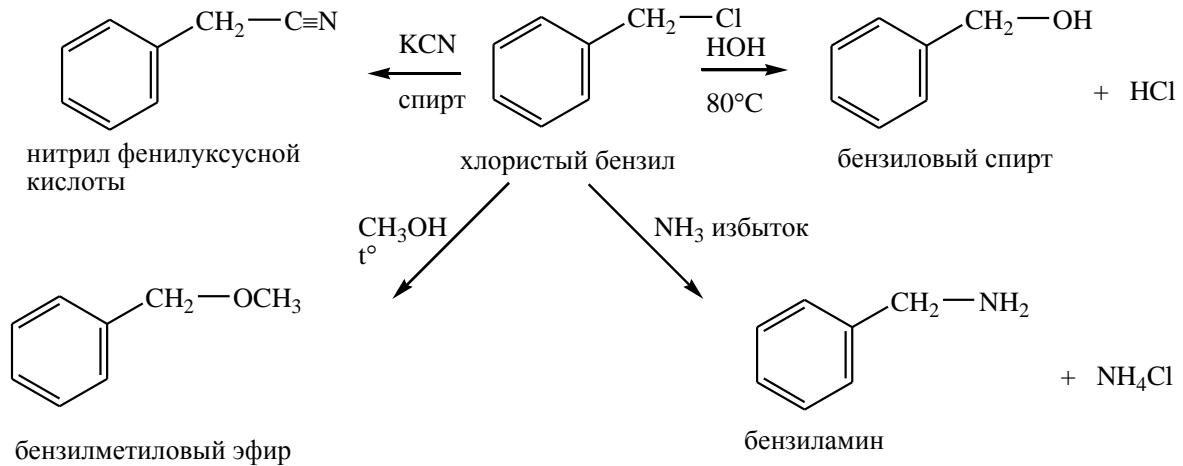
Пример: $CH_2=CH-CH_2-Cl$ (хлористый аллил)



В молекуле хлористого аллила атом хлора и двойная связь отделены друг от друга sp^3 -гибридным атомом углерода, следовательно отсутствует взаимодействие (сопряжение) между неподеленной парой электронов хлора и двойной связью. Для атома хлора характерен только отрицательный индуктивный эффект ($-I$), атом хлора подвижен, легко замещается. Все реакции замещения аллильного галогена идут по механизму S_N1 , их скорость на несколько порядков выше, чем для реакций алкилгалогенидов.

В галогенпроизводных бензильного типа $C_6H_5CH_2X$ между галогеном и ароматическим ядром имеется атом углерода, отменяющий сопряжение между неподеленной парой галогена и p -электронами ароматического ядра. Галоген находится у sp^3 -гибридного атома углерода и имеет только $-I$ – эффект, обладает высокой подвижностью. Галоидные бензилы вступают в реакции нуклеофильного замещения S_N1 легко и быстро. По своей реакционной способности галоидные бензилы превосходят галоидных аллилы.

Примеры реакций

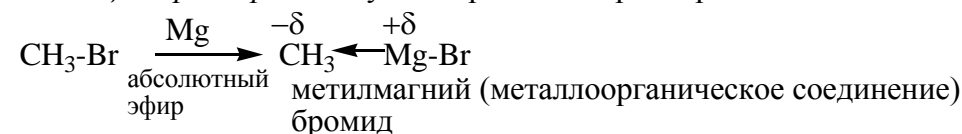


Реакции моногалогенопроизводных с металлами

1. Реакция Вюрца – синтез алканов.

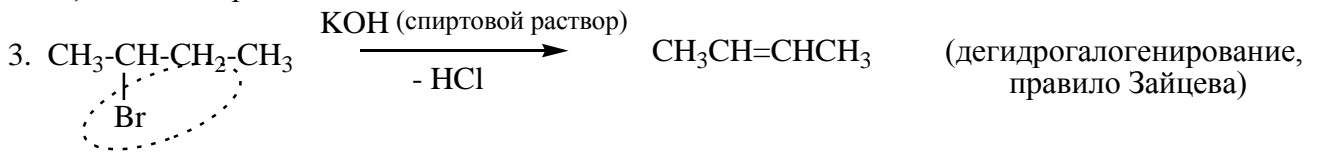


2. Реакция Гриньяра – получение реактива Гриньяра.



Метилмагний бромид относится к металлоорганическим соединениям, в которых атом углерода связан с металлом.

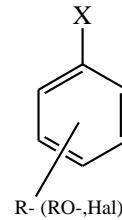
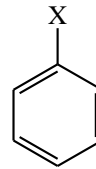
Реакции элиминирования



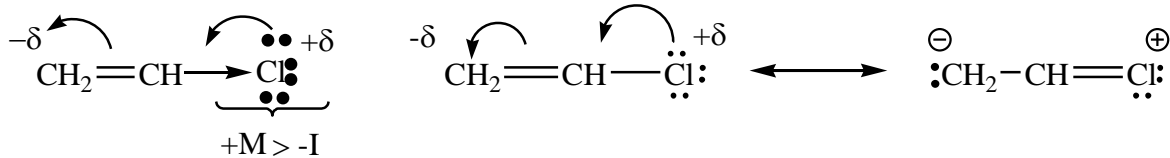
Реакции нуклеофильного замещения sp^2 -гибридизованного атома углерода

Винилгалогениды
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$

Арилгалогениды

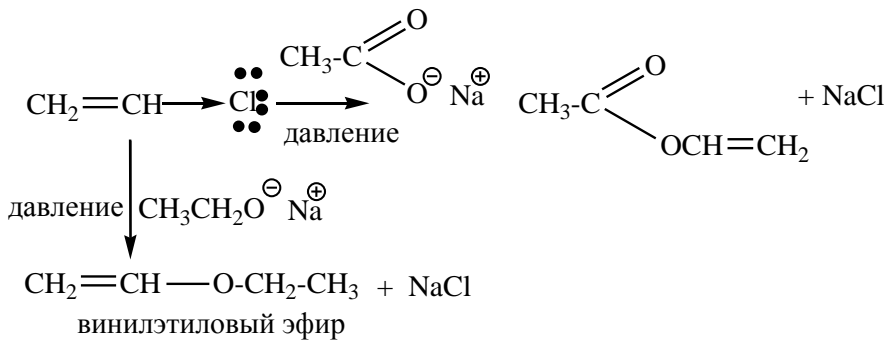


Описание распределения электронов в хлористом виниле:

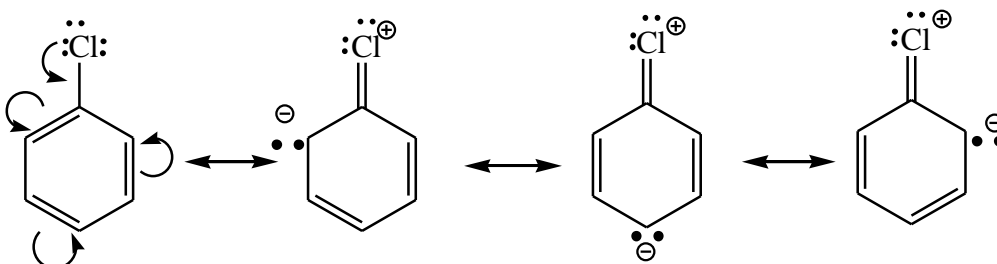


В молекуле хлористого винила имеется p - π -сопряжение (неподеленная пара p -электронов хлора и p -электроны π -связи), поскольку хлор непосредственно связан с sp^2 -гибридизованным атомом углерода. Связь углерод-хлор имеет характер двоевязности, наиболее короткая и прочная, по сравнению с другими галогенидами. Молекула поляризована, при чем атом хлора приобретает $+\delta$, а атом углерода $-\delta$. Следствием строения является то, что хлористый винил не вступает в реакции нуклеофильного замещения при обычных условиях, а реагирует в специальных условиях.

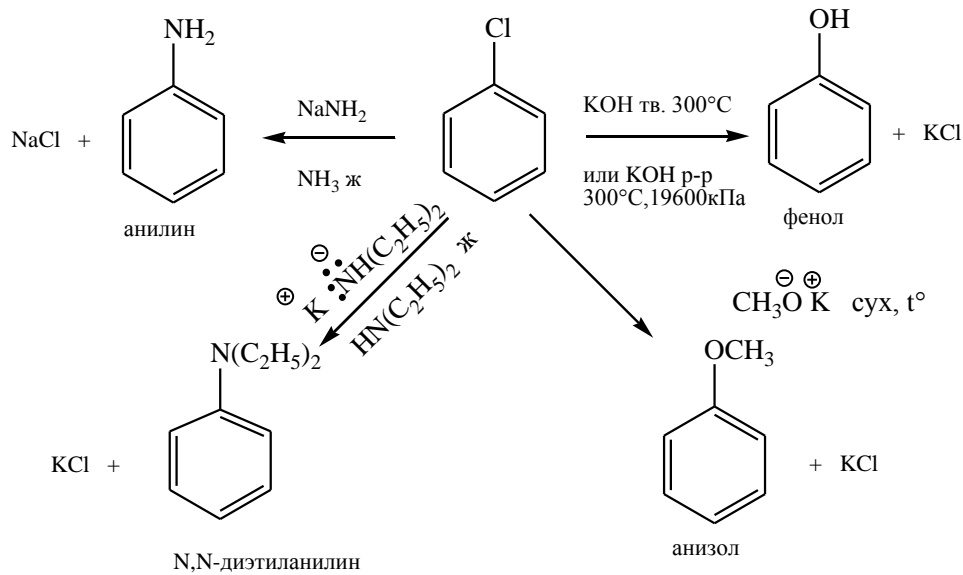
Примеры реакций



У галогенаренов неподеленная пара галогена находится в сопряжении с ароматическим ядром, связь $\text{C}-\text{X}$ имеет характер двоевязности, является прочной и короткой (аналогия с галоидными винилами).



Следствием такого строения галогенаренов является инертность в этих соединениях связи С-Х в реакциях нуклеофильного замещения. Реакции идут либо в жестких условиях. Примеры реакций.



Итак, реакционная способность рассмотренных галогенопроизводных уменьшается в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X} > \text{R}-\text{X} > \text{C}_6\text{H}_5-\text{X} > \text{CH}_2-\text{CH}=\text{X}$.

Медико-биологическое значение галогенуглеводородов

Галогенопроизводные широко используются в органическом синтезе, некоторые нашли применение в медицине. Введение галогена в алифатический углеводород оказывает сильное влияние на физиологическую активность соединения.

Этил хлорид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ - газ, легко сжижающийся в бесцветную жидкость; применяется как местноанестезирующее средство (быстро испаряется, вызывает сильное охлаждение).

Хлороформ CHCl_3 - средство для ингаляционного наркоза; быстро действует, относительно нетоксичен.

Йодоформ CHI_3 - антисептическое средство. Используется наружно в виде присыпок и мазей.

Фторотан $\text{Br}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CF}_3$ - одно из эффективных средств для общего наркоза.

Трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ - мощное наркотическое средство, особенно при необходимости кратковременного наркоза.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ - при полимеризации образует тефлон – изделия медицинской техники.

Перфторуглероды - обладают способностью растворять и переносить кислород по кровеносному руслу, что очень ценно при больших кровопотерях (перфторан - голубая кровь).

Спирты

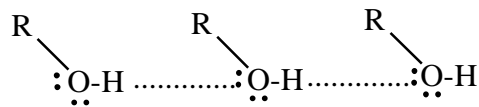
Спиртами называются производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (-ОН), связанных с насыщенными атомами углерода. Группа -ОН (гидроксильная, оксигруппа) является в молекуле спирта функциональной группой. Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса **-ол** и цифры, указывающей положение гидроксигруппы. Нумерация ведется от ближайшего к ОН-

группе конца цепи. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные (одна группа -ОН), многоатомные (две и более групп -ОН). Одноатомные спирты: метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; двухатомный спирт: этиленгликоль (этандиол-1,2) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$; трехатомный спирт: глицерин (пропантриол-1,2,3) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$, вторичные $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$, третичные $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$. По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на предельные, или алканола ($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$), непредельные, или алкенола ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$), ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$). Виды изомерии (структурная изомерия): 1) изомерия положения ОН-группы (начиная с C_3); 2) углеродного скелета (начиная с C_4); 3) межклассовая изомерия с простыми эфирами (например, этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$). Следствием полярности связи О-Н и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода является способность спиртов к образованию водородных связей.

Физические свойства

Спирты, содержащие не более 11 атомов углерода, представляют собой жидкости, высшие гомологи (C_{12} и более) - твердые вещества. Низшие спирты (C_1-C_3) имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, обладают сильным физиологическим действием. C_4-C_6 имеют резкий, неприятный (сивушный) запах.

Первые гомологи хорошо растворяются в воде, по мере увеличения молекулярной массы растворимость падает. Жидкие спирты - хорошие растворители многих органических соединений. Температура кипения спиртов выше, чем температура кипения соответствующих углеводородов и галогенопроизводных. Это определяется главным образом наличием полярной гидроксильной группы и ее способностью обуславливать образование водородных связей (природа водородной связи имеет электростатический и донорно-акцепторный характер) молекулами спирта как между собой, так и с молекулами полярных растворителей.



ассоциация молекул спирта

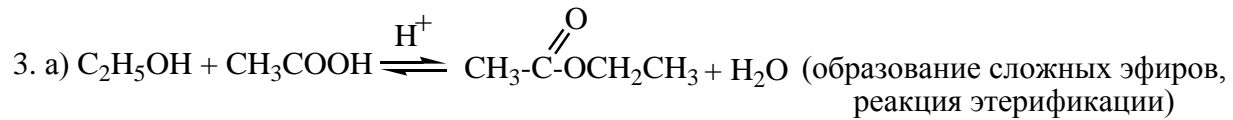
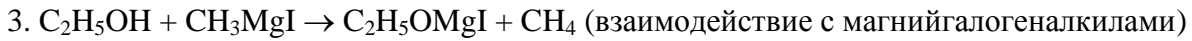
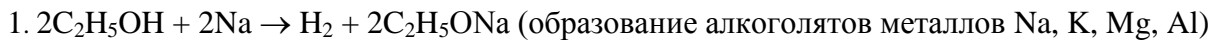
Отдельные молекулы спиртов соединяются между собой с помощью водородных связей, возникающих между водородом и кислородом атомами гидроксильных групп различных молекул спирта (с участием неподеленной пары электронов кислорода). В полиолах наличие нескольких гидроксильных групп приводит к увеличению числа межмолекулярных водородных связей. Такое межмолекулярное связывание ведет к заметному увеличению вязкости и температуры кипения полиолов по сравнению с одноатомными спиртами.

Способы получения

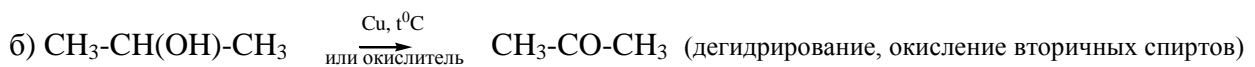
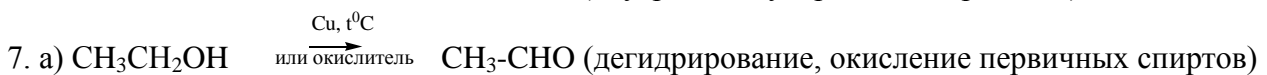
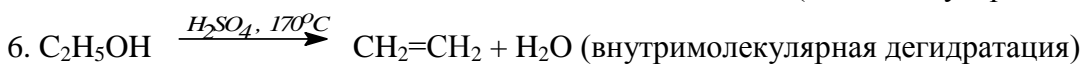
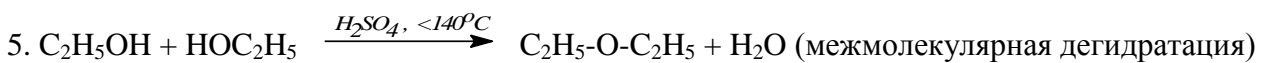
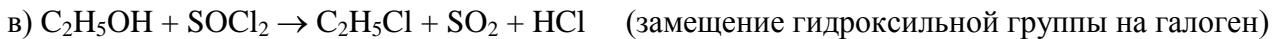
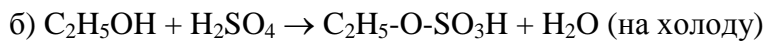
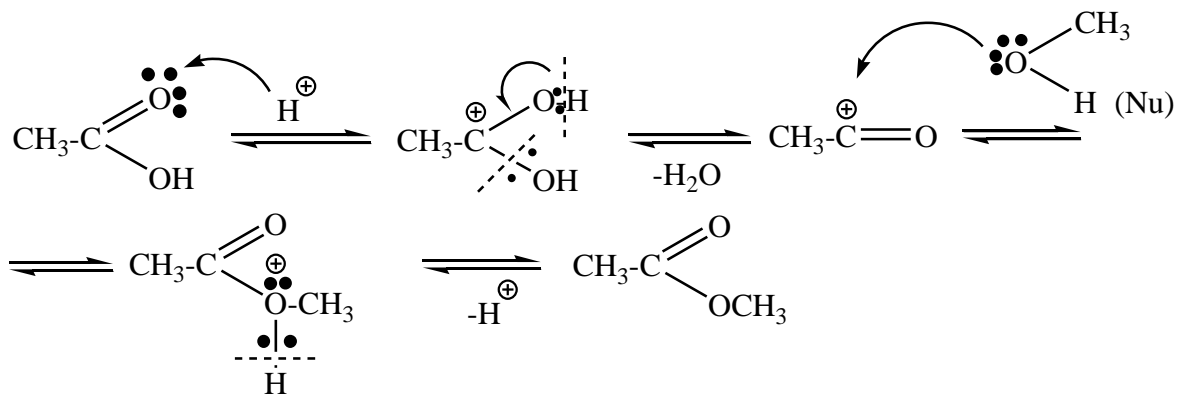
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ (гидратация алкенов)
- $\text{CH}_3-\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{Ni}]{} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (восстановление альдегидов и кетонов)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH}$ (водн.) $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaBr}$ (гидролиз галогенопроизводных)
 $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH}$ (водн.) $\rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NaCl}$
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{промышленность}]{\text{ZnO, CuO, 250}^\circ\text{C, 7МПа}} \text{CH}_3\text{OH}$ (получение метанола, промышленность)
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$ (брожение моноз)

Химические свойства

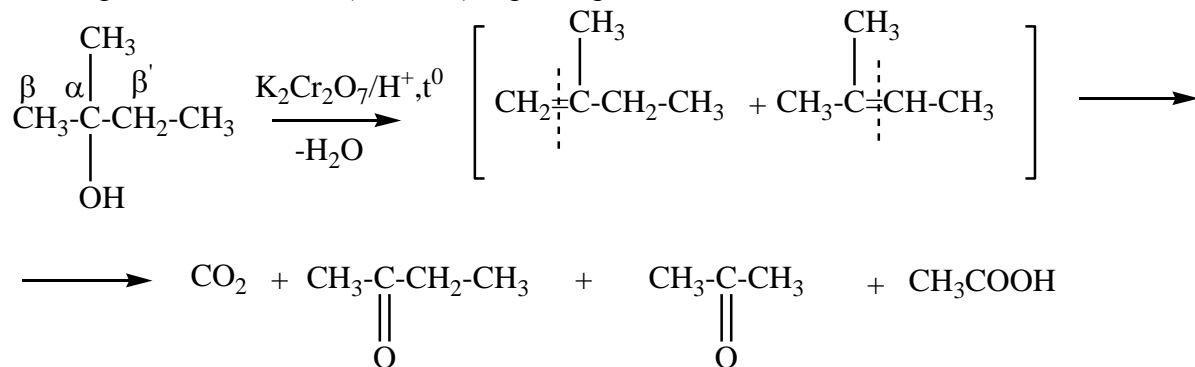
Химические свойства спиртов связаны с наличием в их молекуле группы –ОН. Для спиртов характерны два типа реакций: разрыв связи С-О и связи О-Н.



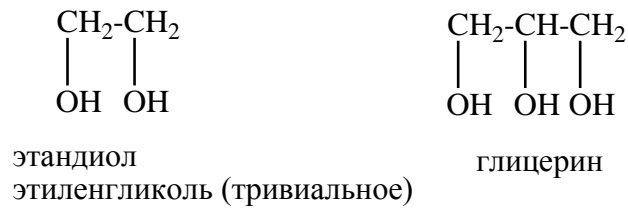
Механизм



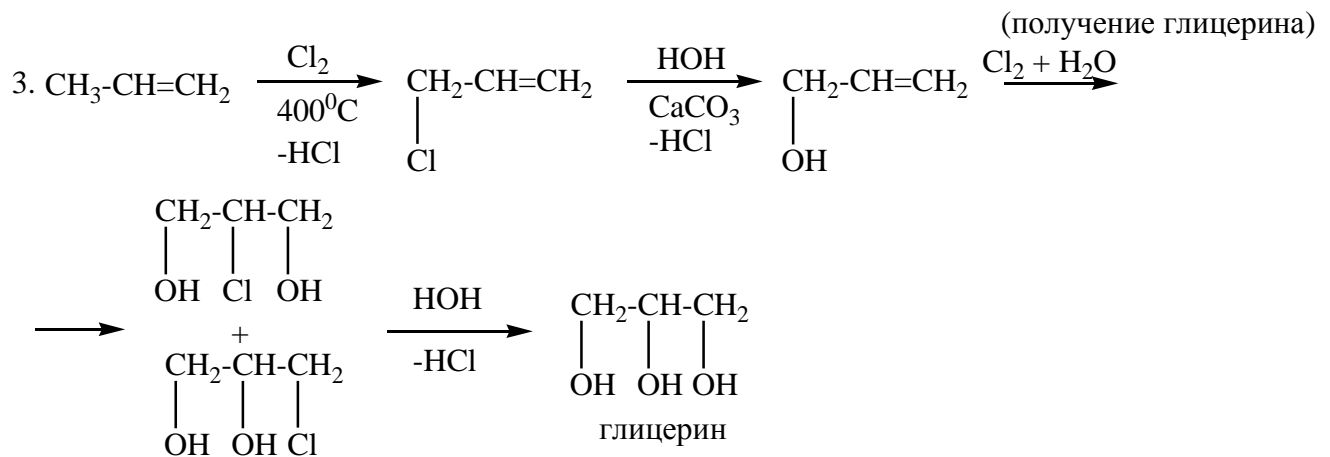
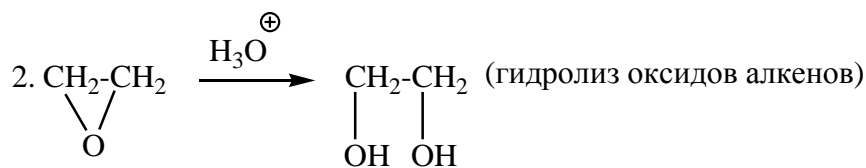
в) Третичные спирты окисляются $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ при нагревании до смеси карбоновых кислот (кетонов) через образование алкенов.



Многоатомные спирты

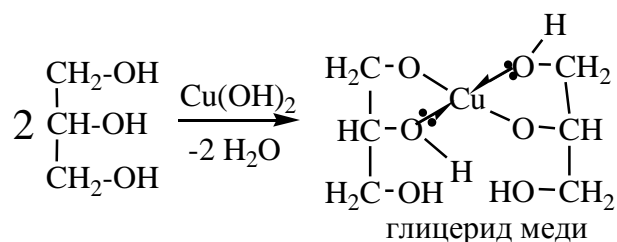


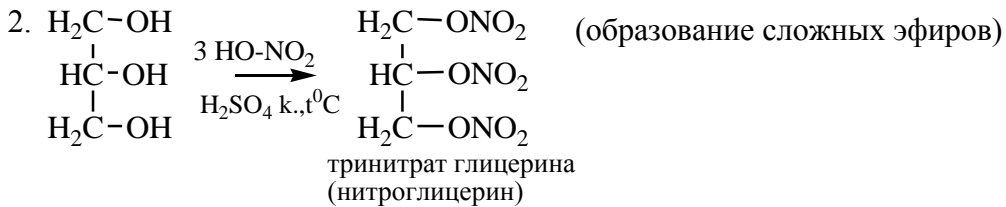
Методы получения



Химические свойства

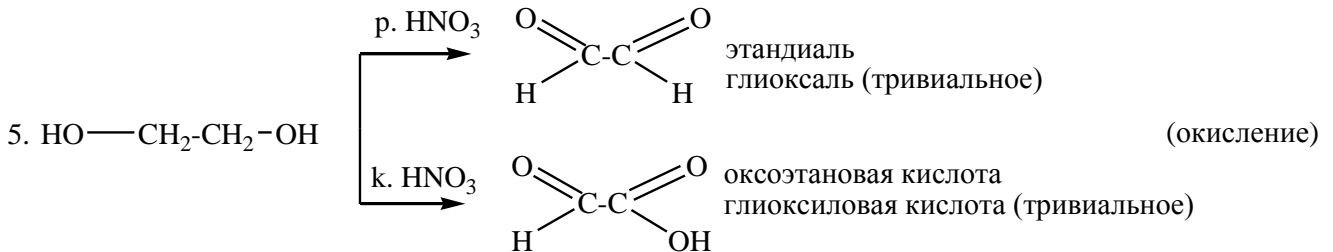
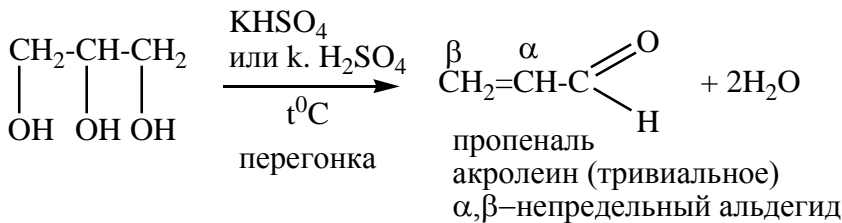
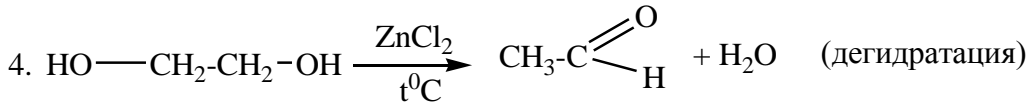
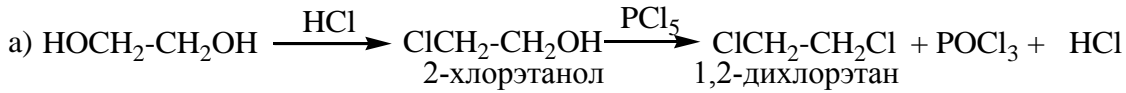
1. Многоатомные спирты более сильные кислоты, чем одноатомные спирты (большее количество гидроксильных групп, кроме того, они оказывают взаимное влияние друг на друга). Гликоли и глицерины образуют алкоголяты, аналогично одноатомным спиртам. Отличительным свойством является образование соединений типа хелатов с ионами тяжелых металлов. С $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется раствор ярко-синего цвета (качественная реакция).





Реакция протекает с избытком реагентов.

3. Реакция с HCl, HBr.



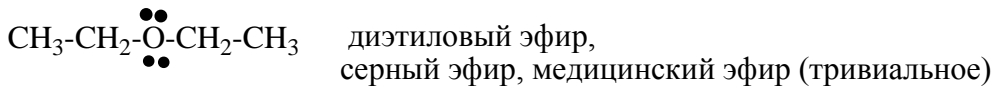
Применение спиртов

Метилловый спирт (метанол) CH_3OH : а) производство формальдегида, муравьиной кислоты; б) растворитель. Этиловый спирт (этанол) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: а) производство ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена-1,3, простых и сложных эфиров; б) растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств; в) производство ликеро-водочных изделий; г) дезинфицирующее средство в медицине; д) горючее для двигателей, добавка к моторным топливам. Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$: а) производство пластмасс; б) компонент антифризов; в) сырье в органическом синтезе. Глицерин $\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$: а) фармацевтическая и парфюмерная промышленность; б) смягчитель кожи и тканей; в) производство взрывчатых веществ.

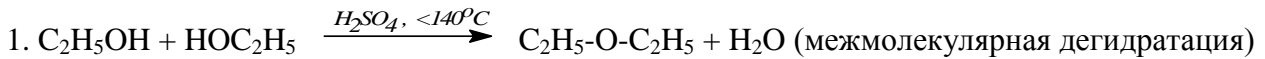
Простые эфиры

Простыми эфирами называются соединения, в которых алкильные группы связаны через атом кислорода R-O-R.

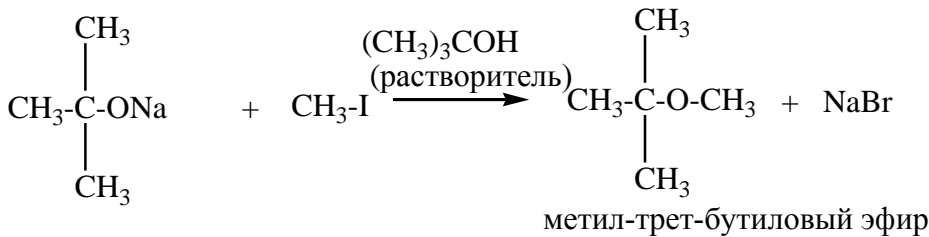
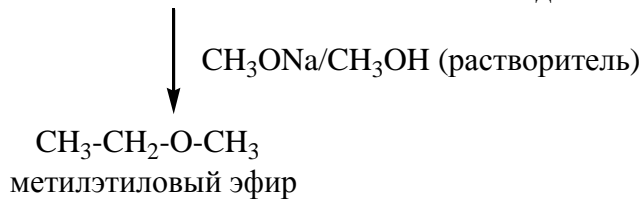
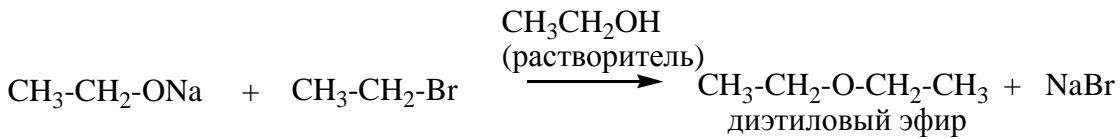
Примеры соединений



Методы получения



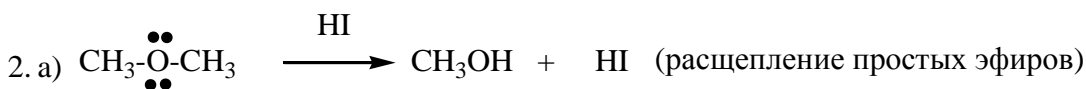
2. Реакция Вильямсона.

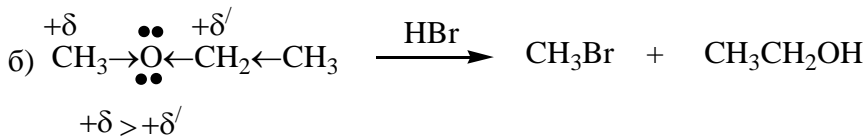


Химические свойства

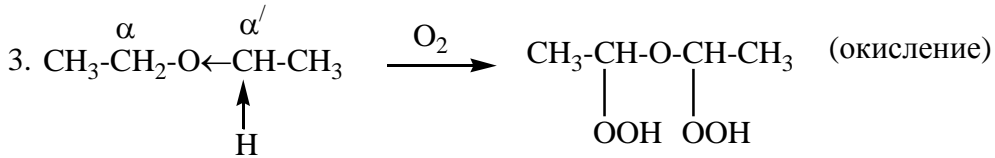
Простые эфиры обладают ограниченной реакционной способностью, поэтому их часто используют в качестве инертных растворителей. Химические свойства простых эфиров обусловлены наличием неподеленной пары электронов у атома кислорода. За счет атома кислорода простые эфиры способны проявлять основные свойства. Связь С-О является довольно прочной и для расщепления требуются жесткие условия.

Простые эфиры растворяются в холодной концентрированной серной и соляной кислотах. Протон кислоты присоединяется к кислороду эфира за счет неподеленной пары электронов.

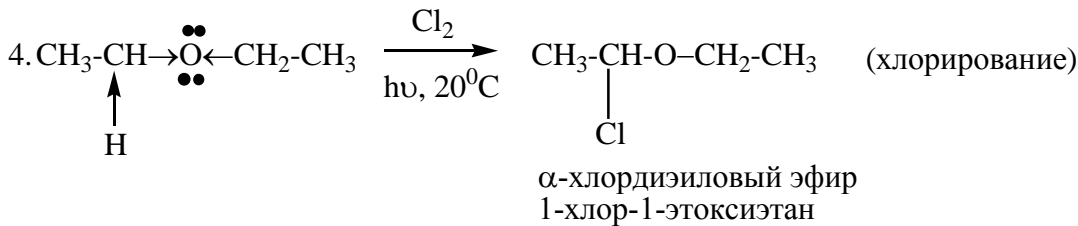




В случае метилалкилэфиров всегда образуются бромистые и йодистые метилы.



Простые эфиры при стоянии на свету образуют взрывоопасные пероксиды.

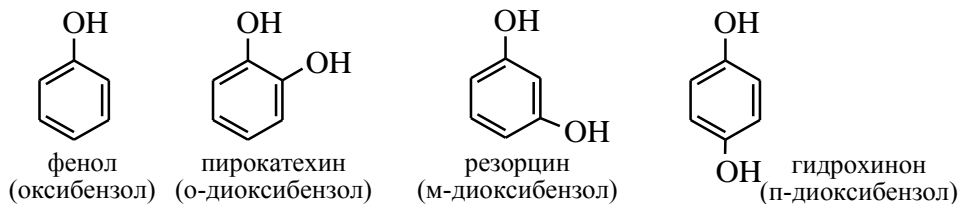


Применение диэтилового эфира

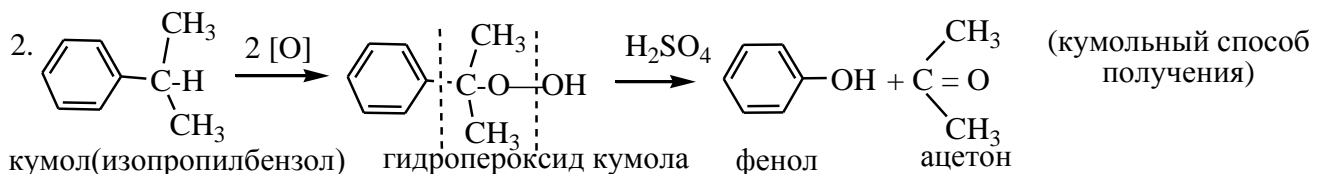
Называют его чаще всего эфиром, серным эфиром. Летучая подвижная жидкость со своеобразным запахом. Легко воспламеняется. Нашел наибольшее применение в медицине более 150 лет для ингаляционного наркоза, растираний и приготовления настоек и экстрактов. Промышленность выпускает эфир для наркоза, обычно стабилизированный антиоксидантами, и эфир медицинский для наружного применения. При хранении на воздухе легко образует взрывчатый гидропероксид.

Фенолы

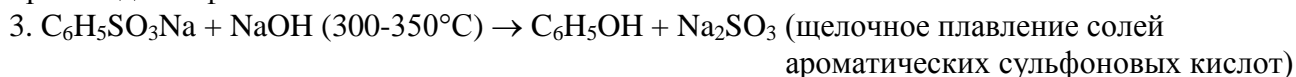
Фенолами называются производные аренов, в которых один или несколько атомов водорода ароматического кольца замещены на гидроксильные группы. По числу гидроксильных групп в ароматическом кольце различают одно- и многоатомные (двух- и трехатомные) фенолы. Для большинства фенолов используются тривиальные названия. Структурная изомерия фенолов связана с различным положением гидроксильных групп.



Способы получения



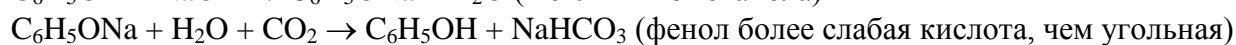
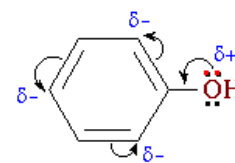
Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов > 99%) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола.



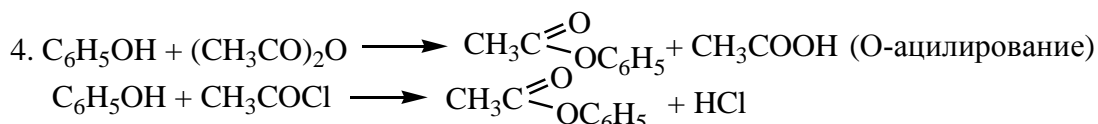
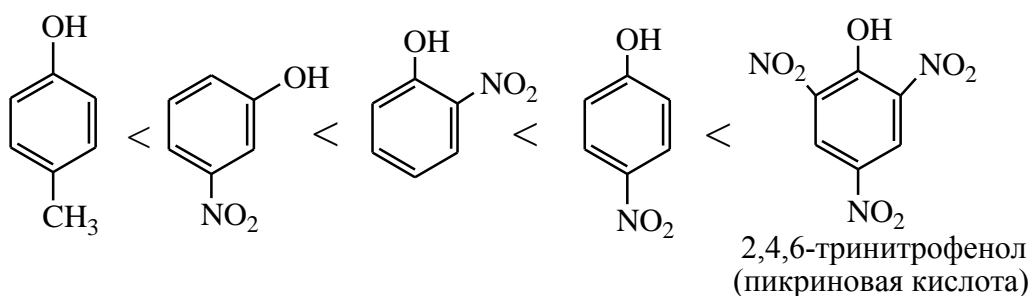
Основными недостатками этого способа являются жесткие условия процесса и большое количество отходов, загрязняющих окружающую среду.

Химические свойства

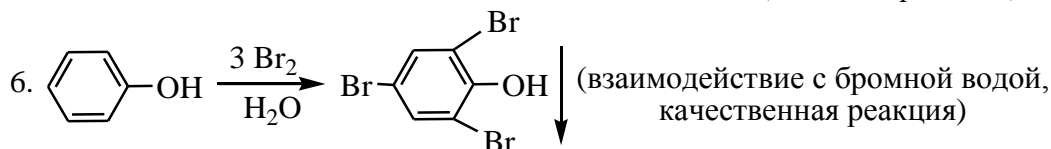
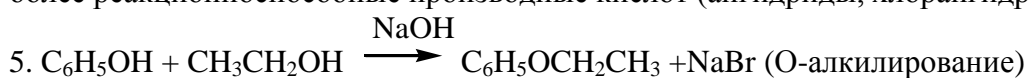
Фенолы в большинстве реакций по связи О–Н активнее спиртов, поскольку эта связь более полярна за счет смещения электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного кольца (участие неподеленной электронной пары атома кислорода в системе π -сопряжения). Кислотность фенолов значительно выше, чем спиртов. Для фенолов реакции разрыва связи С–О не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения. 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 (+М-эффект ОН-группы). Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа.

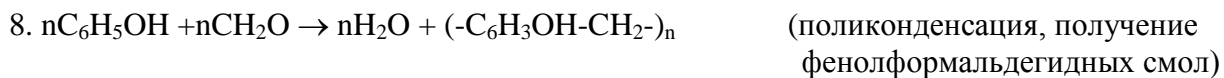
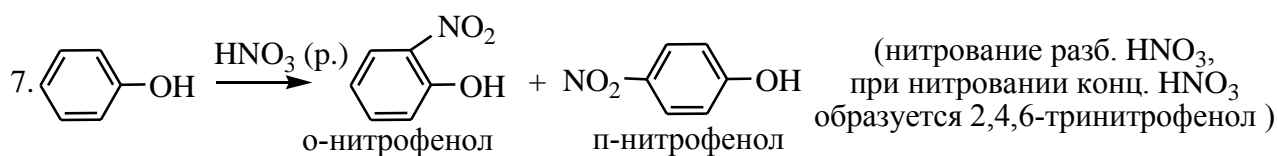


3. Кислотность фенолов зависит от природы (донор, акцептор), положения относительно ОН-группы и количества заместителей. Наибольшее влияние на ОН-кислотность фенолов оказывают группы, расположенные в орто- и пара-положениях. Доноры увеличивают прочность связи О–Н, акцепторы уменьшают.



Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами. Для этого используются более реакционноспособные производные кислот (ангидриды, хлорангидриды).



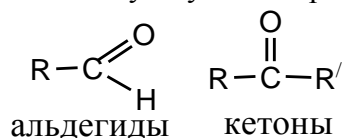


Применение фенолов

Фенол - твердое вещество, с характерным запахом, вызывает ожоги при попадании на кожу. Ядовит. Растворяется в воде, его раствор называют карболовой кислотой (антисептик). Она была первым антисептиком введенным в хирургию. Широко используется для производства пластмасс, лекарственных средств (салициловая кислота и ее производные), красителей, взрывчатых веществ.

Альдегиды и кетоны

Альдегидами называются соединения, в которых карбонильная (>C=O) группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода, а *кетонами* – карбонильные соединения с двумя углеводородными радикалами.



Систематические названия альдегидов строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-аль**. Нумерацию цепи начинают с карбонильного атома углерода. Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении: $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ – метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид); $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ – этаналь (уксусный альдегид). Систематические названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов с добавлением слова кетон. В более общем случае название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса **-он**; нумерацию цепи начинают от конца цепи, ближайшего к карбонильной группе. Примеры: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ - диметилкетон (пропанон, ацетон); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ - метилпропилкетон (пентанон-2). Для альдегидов и кетонов характерна структурная изомерия. Изомерия альдегидов: а) изомерия углеродного скелета, начиная с C_4 ; б) межклассовая изомерия. Изомерия кетонов: а) углеродного скелета (с C_5); б) положения карбонильной группы (с C_5); в) межклассовая изомерия.

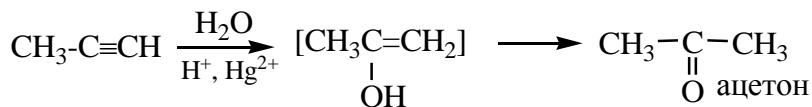
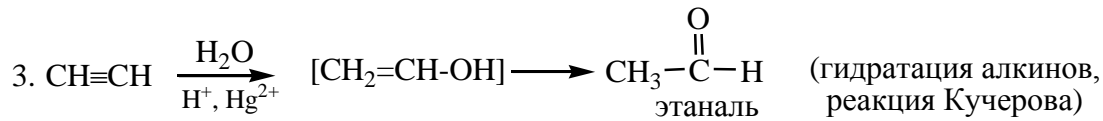
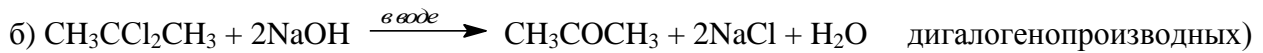
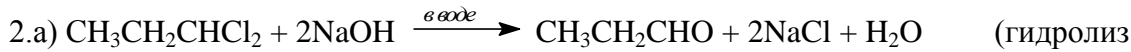
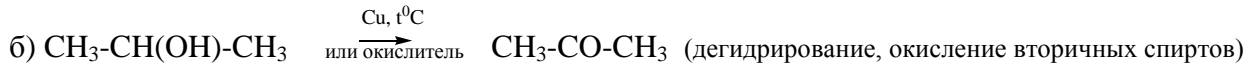
Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Связь $\text{C}=\text{O}$ сильно полярна. Электроны кратной связи $\text{C}=\text{O}$ смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда, а карбонильный атом углерода приобретает частичный положительный заряд.

Физические свойства

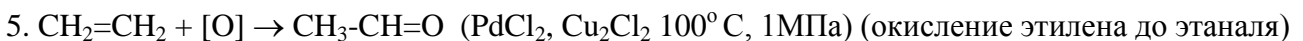
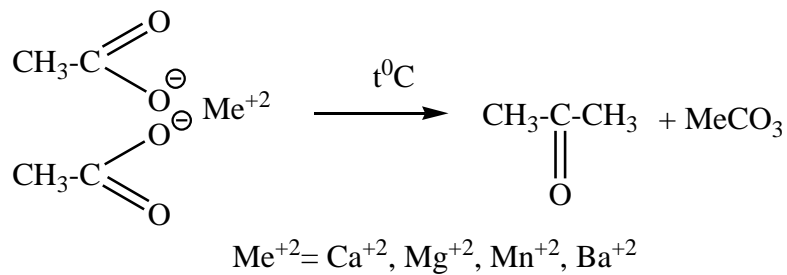
Все низшие алифатические альдегиды и кетоны представляют собой бесцветные легкоподвижные жидкости (исключение формальдегид - газ). Температуры кипения их значительно ниже, чем соответствующих спиртов (так как молекулы не ассоциированы, нет подвижных водородов). Альдегиды и кетоны хорошо растворяются во всех органических растворителях. Формальдегид, уксусный альдегид, ацетон смешиваются с водой. Все они легче воды, горючи и ядовиты. Низшие альдегиды и кетоны имеют сильный и резкий запах. Ароматические альдегиды и кетоны, наоборот являются высококипящими жидкостями или

твердыми веществами. Эти альдегиды мало токсичны, являются душистыми веществами. Они встречаются в природе и используются в парфюмерии, имея запах горького миндаля (бензальдегид), корицы (коричный альдегид), ванили (ванилин). Ароматическое ядро сильно уменьшает их растворимость в воде.

Способы получения

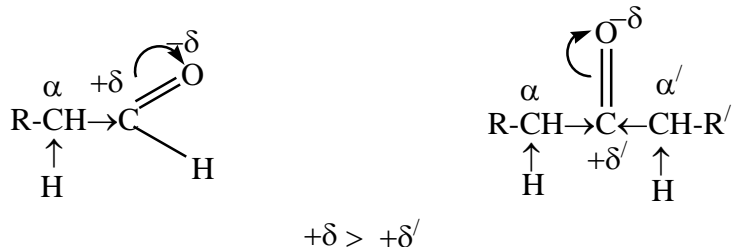


4. Пиролиз (декарбоксилирование) солей карбоновых кислот.

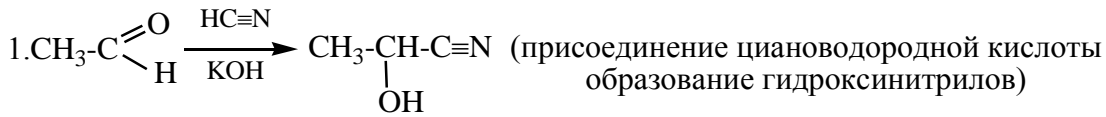


Химические свойства

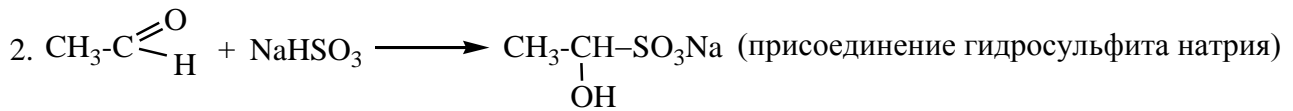
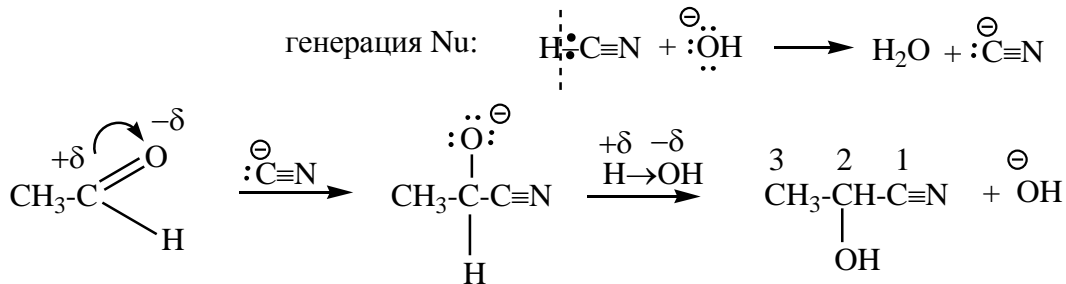
Для альдегидов и кетонов характерны реакции различных типов: а) нуклеофильное присоединение по карбонильной группе; б) восстановление и окисление; в) конденсация; д) полимеризация.



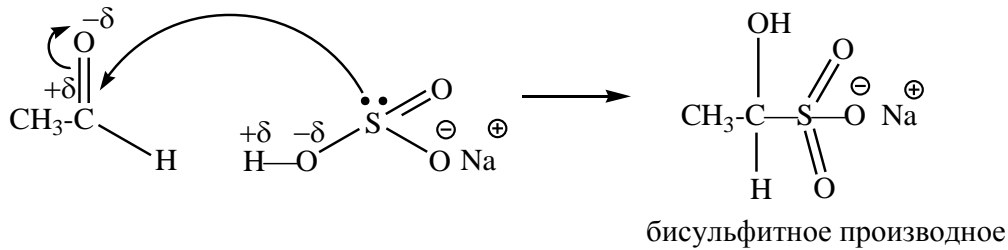
Дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонила ($+\delta'$) в кетонах ниже, чем в альдегидах ($+\delta$) из-за донорных эффектов двух алкильных групп. Следствием является снижение реакционной способности карбонильной группы в кетонах.



Механизм Ad_{Nu} – нуклеофильное присоединение, $\text{Nu} - \text{:C}\equiv\text{N}^-$ (нитрил-анион)

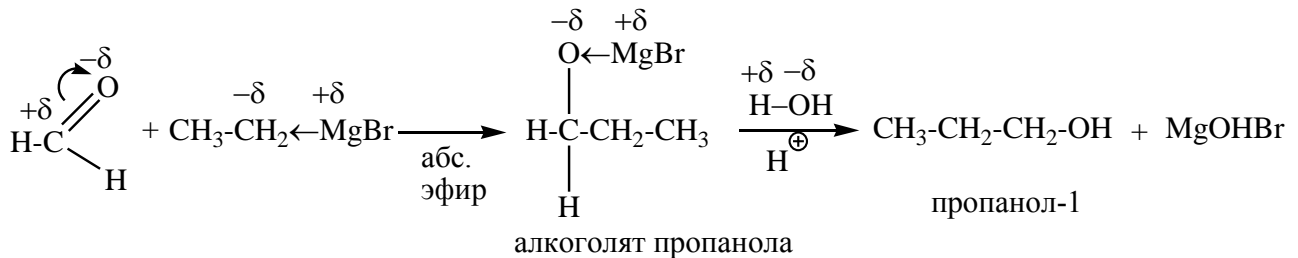


Схема

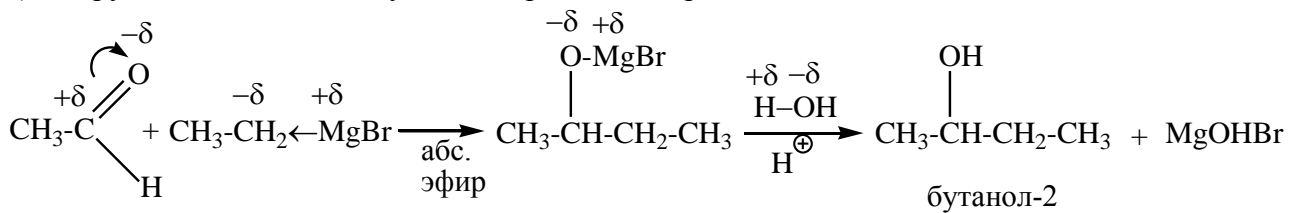


3. Присоединение реактивов Гриньяра.

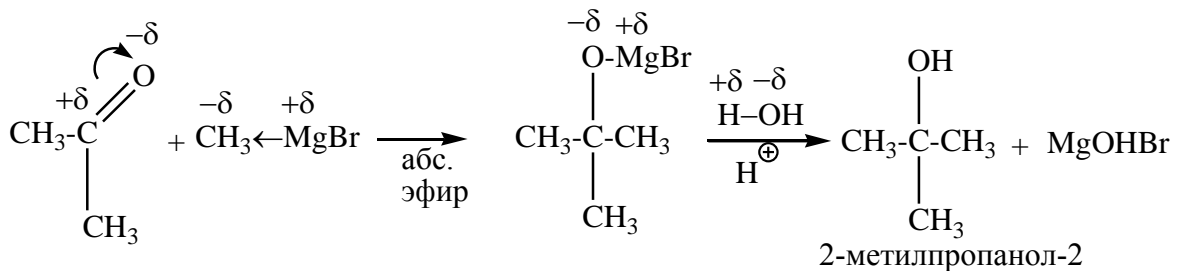
а) из формальдегида получают первичные спирты



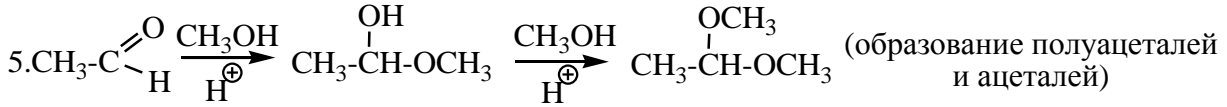
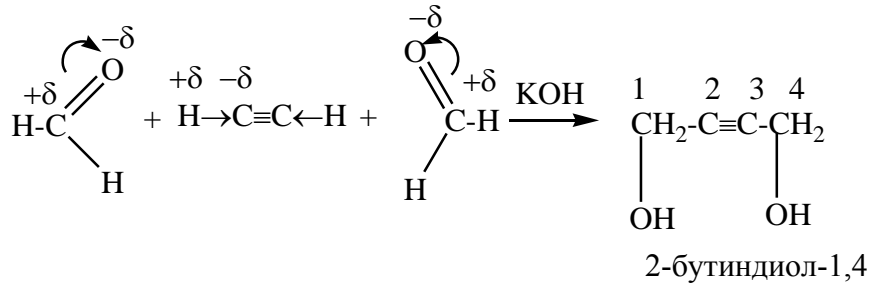
б) из других альдегидов получают вторичные спирты



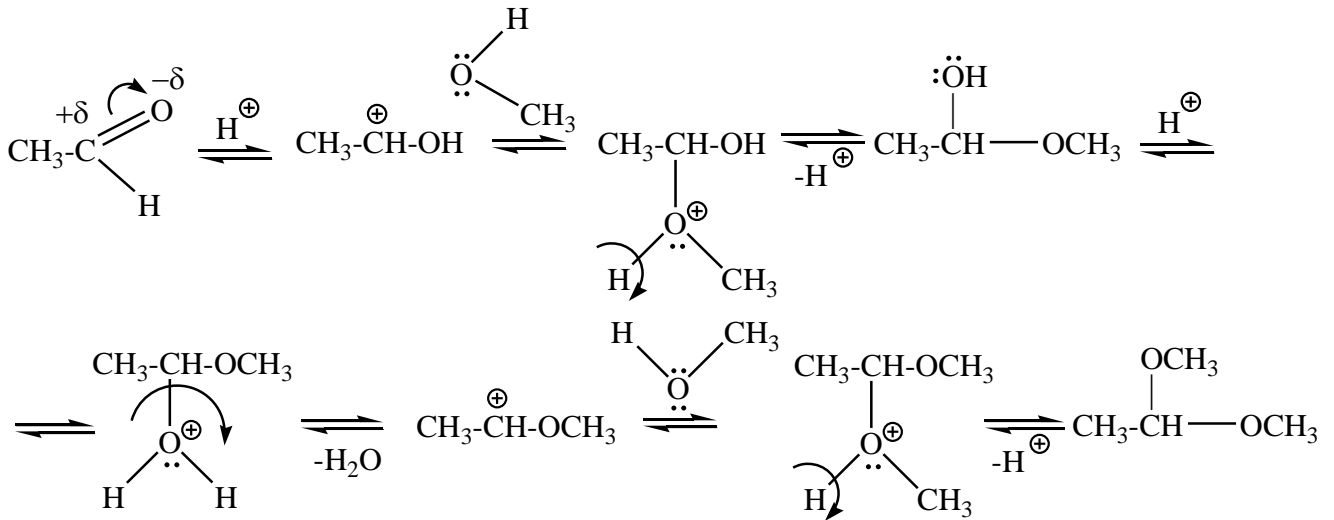
в) из кетонов получают третичные спирты



4. Присоединение ацетиленидов (реакция Фаворского)

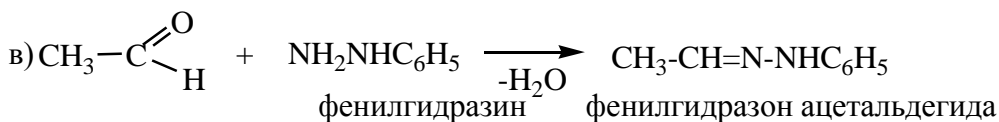
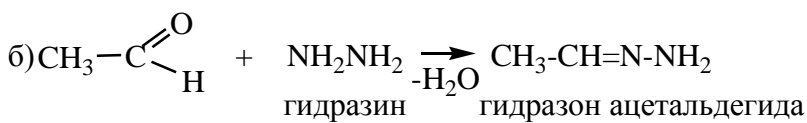
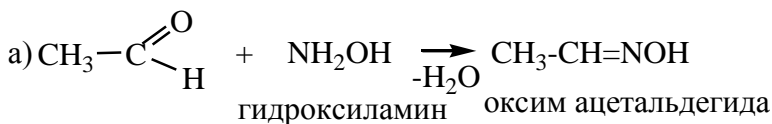
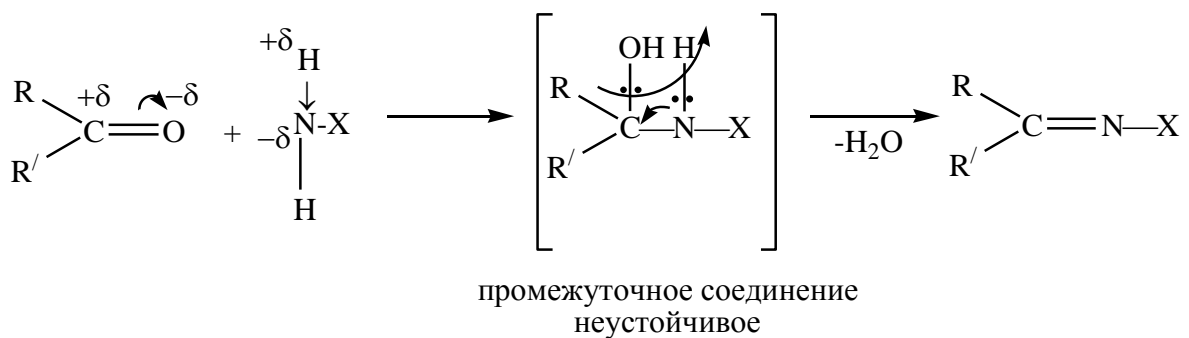


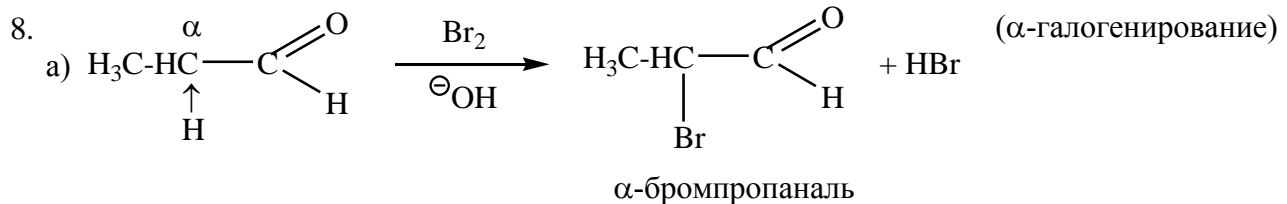
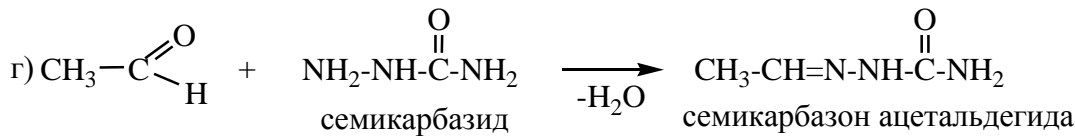
Механизм



6. Реакции присоединения-отщепления.

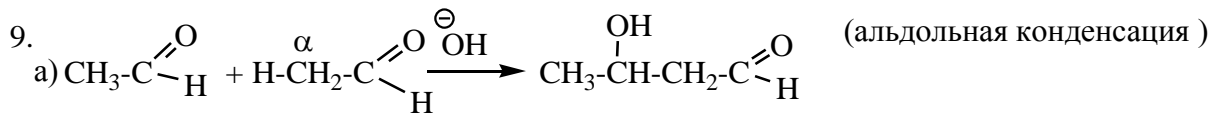
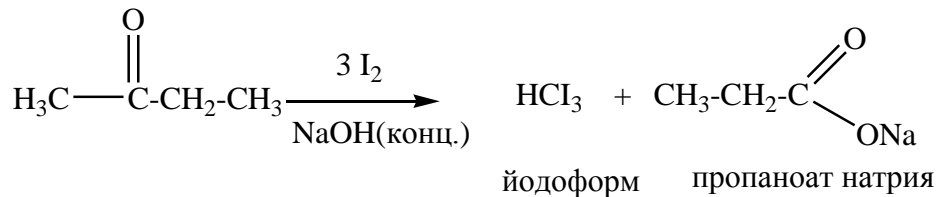
Альдегиды и кетоны взаимодействуют с различными соединениями, содержащими аминогруппу $\text{NH}_2\text{-X}$, где $\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NH-C}_6\text{H}_5, \text{NH-C(O)NH}_2$, при этом нуклеофильное присоединение сопровождается отщеплением воды. Общая схема реакции:



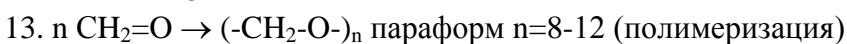
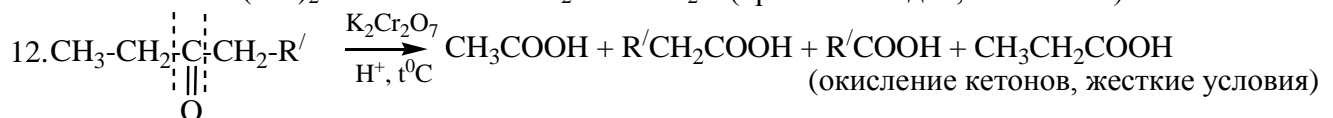
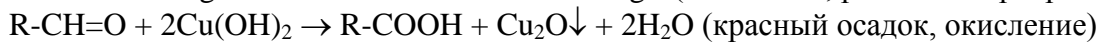
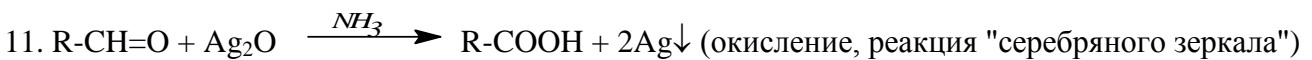
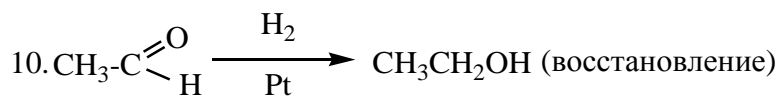
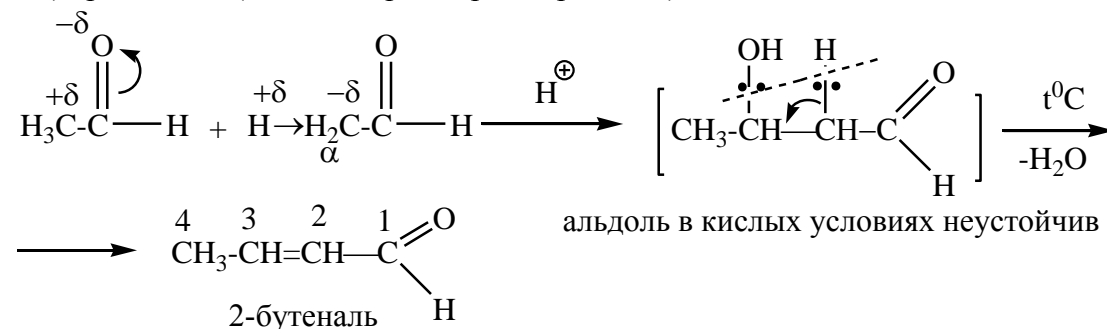


б) Галоформное расщепление (изб. I_2 (Cl_2 или Br_2), KOH (конц.)).

Качественная реакция на наличие ацетильного фрагмента в исходных соединениях.



б) кротоновая (в кислой среде при нагревании)



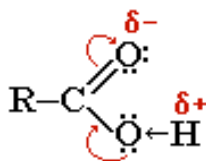
Применение альдегидов и кетонов

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$: а) для получение фенолформальдегидных смол; б) получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол; в) полиоксиметиленовые полимеры; г) синтез лекарственных средств (уротропин); д) дезинфицирующее средство; е) консервант биологических препаратов (благодаря способности

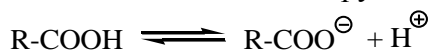
свертывать белок). Уксусный альдегид (этаналь, ацетальдегид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$: а) производство уксусной кислоты; б) органический синтез. Ацетон $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$: а) растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы; б) сырье для синтеза различных органических веществ.

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп -COOH , связанных с углеводородным радикалом. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на: одноосновные (монокарбоновые) CH_3COOH (уксусная), многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.) $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (малоновая). По характеру углеводородного радикала различают кислоты: предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$); ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова кислота: HCOOH - метановая (муравьиная) кислота, CH_3COOH - этановая (уксусная) кислота. Для карбоновых кислот характерна структурная изомерия: а) изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C_4); б) межклассовая изомерия, начиная с C_2 . Возможна цис-транс изомерия в случае непредельных карбоновых кислот. Электронная плотность π -связи в карбонильной группе смещена в сторону атома кислорода. Вследствие этого у карбонильного углерода создается недостаток электронной плотности, и он притягивает к себе неподеленные пары атома кислорода гидроксильной группы, в результате чего электронная плотность связи O-H смещается в сторону атома кислорода, водород становится подвижным и приобретает способность отщепляться в виде протона.



В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:

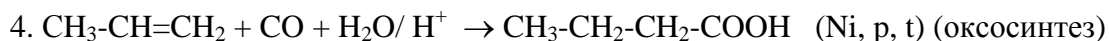
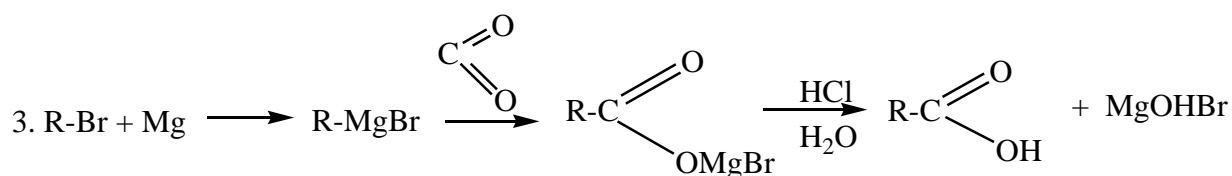


Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.



Способы получения

- $\text{CH}_3\text{-CCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (гидролиз тригалогенопроизводных)
- $\text{R-CHO} + [\text{O}] \rightarrow \text{R-COOH}$ (окисление альдегидов и кетонов)

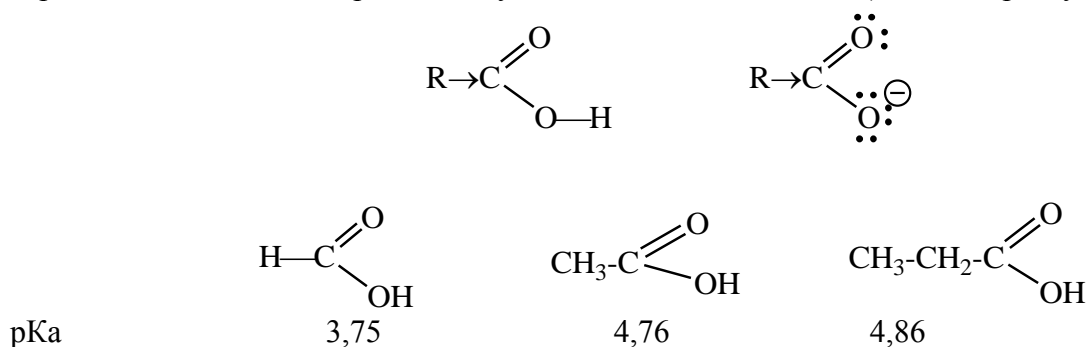


Химические свойства

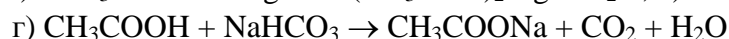
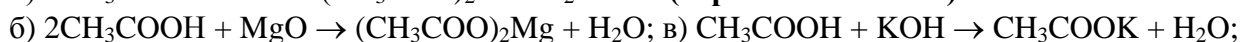
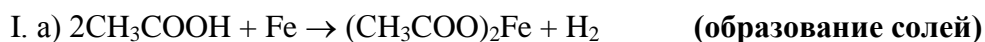
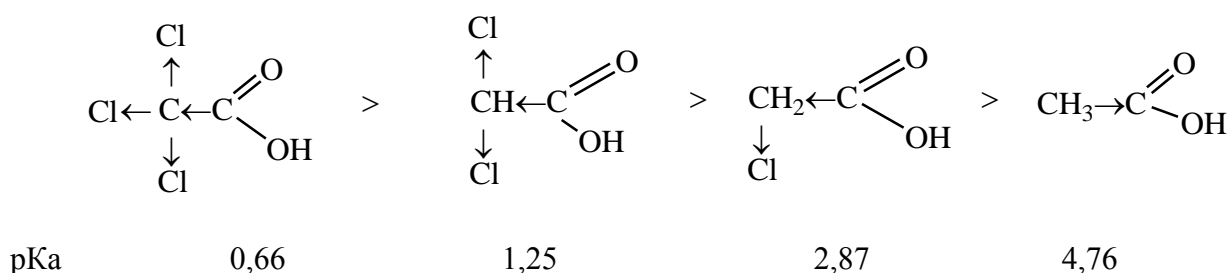
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность и вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют функциональные производные: сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли, ангидриды, галогенангидриды.

Влияние заместителей на величину рКа карбоновых кислот

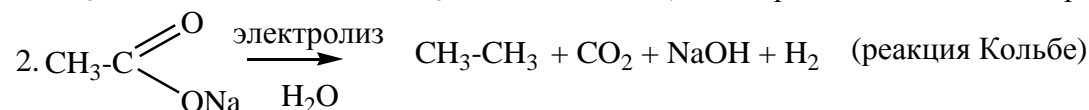
1. *Донорные* группы увеличивают прочность связи кислород-водород или *дестабилизируют* карбоксилат анион, это приводит к уменьшению силы кислот (значение рКа увеличивается).

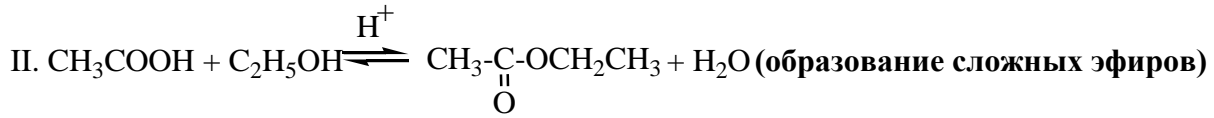
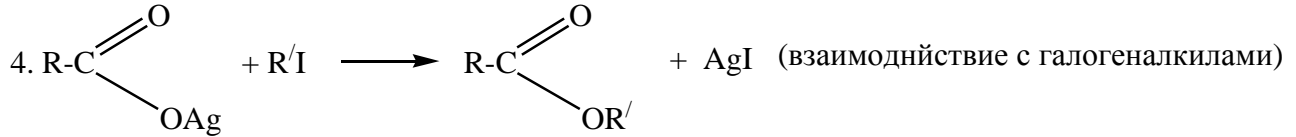


2. *Акцепторные* группы уменьшают электронную плотность связи кислород-водород или *стабилизируют* карбоксилат анион, это приводит к увеличению силы кислот (значение рКа уменьшается).

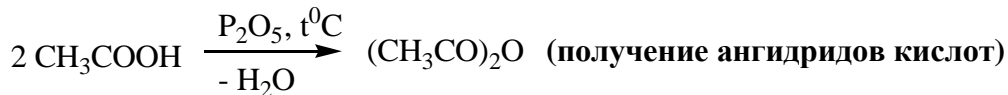
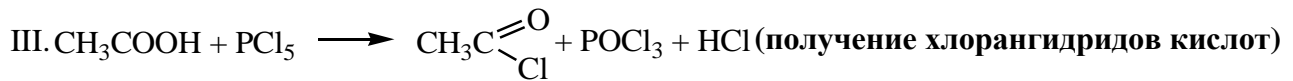
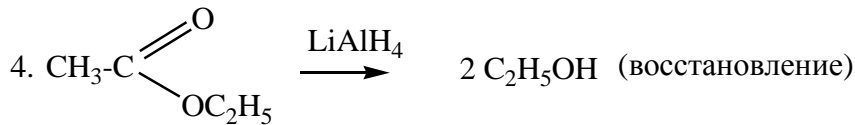
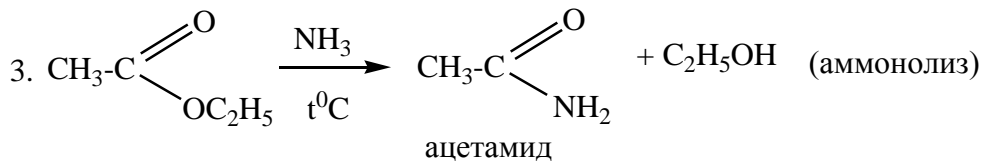
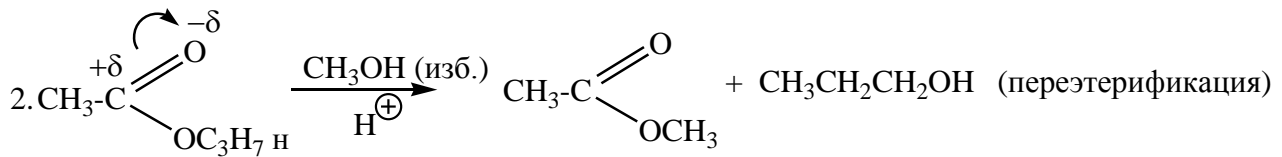
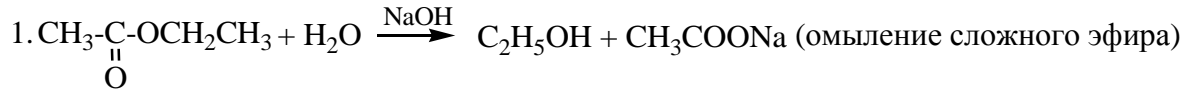


Свойства солей карбоновых кислот

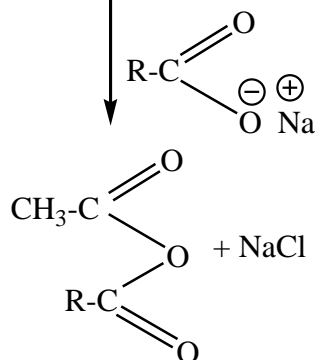
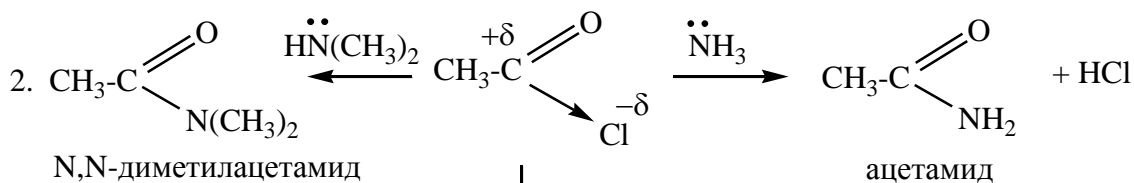
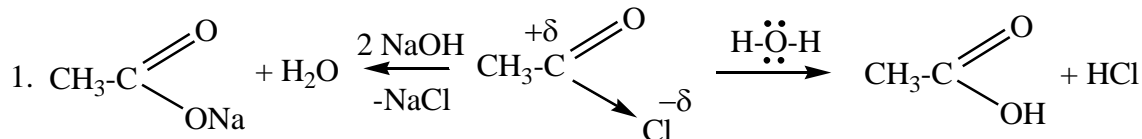




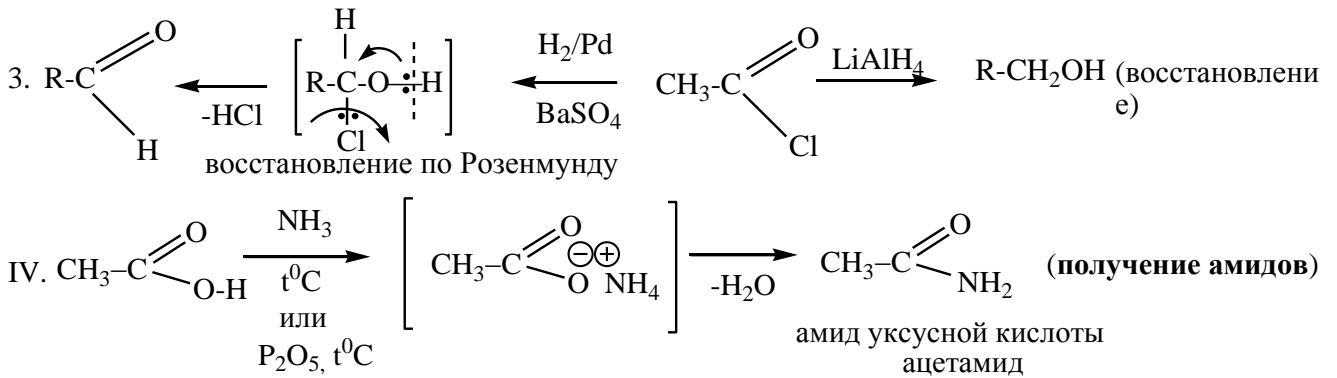
Свойства сложных эфиров



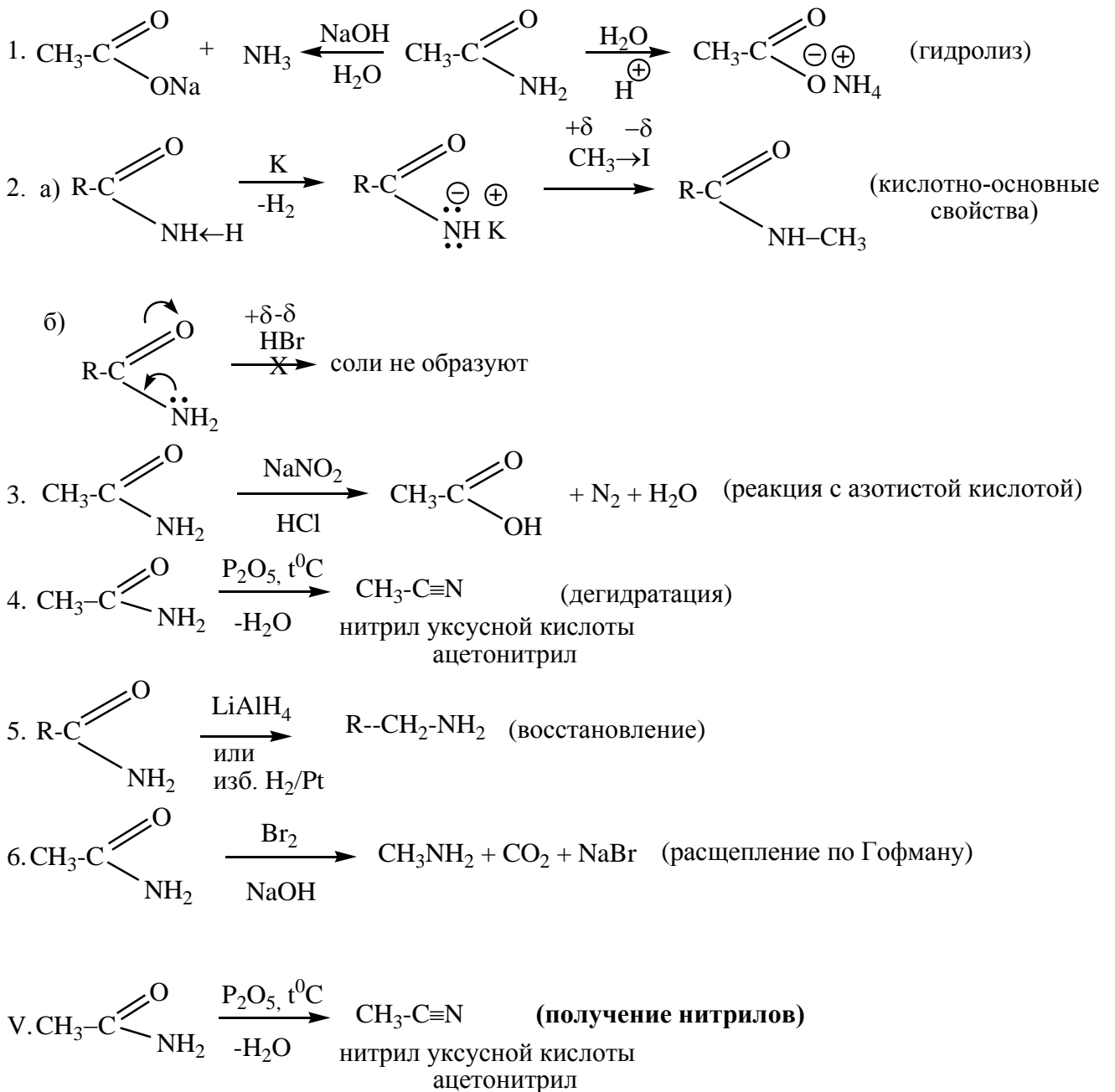
Свойства галогенангидридов и ангидридов кислот



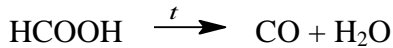
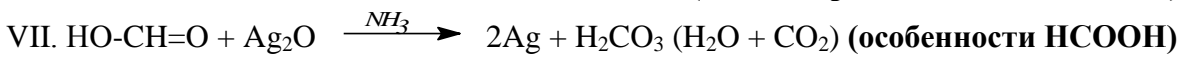
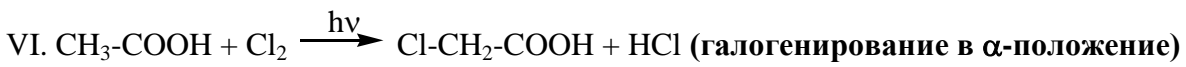
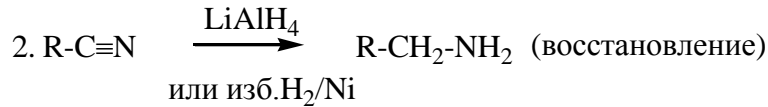
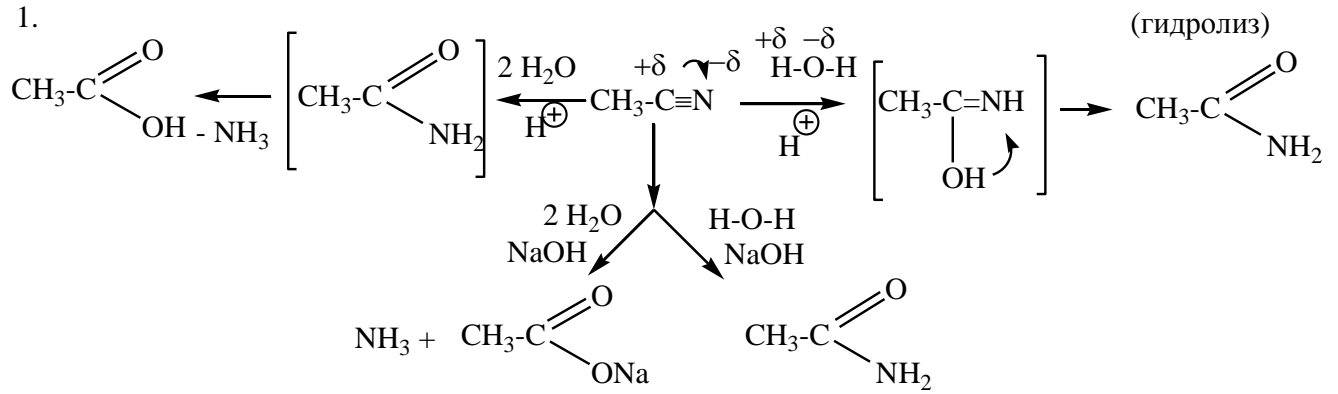
Ход реакции ангидридов аналогичен, описанным выше, вместо HCl (или H₂O) кроме нового производного образуется карбоновая кислота.



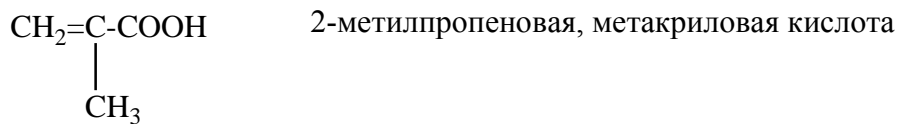
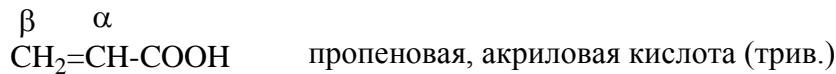
Свойства амидов



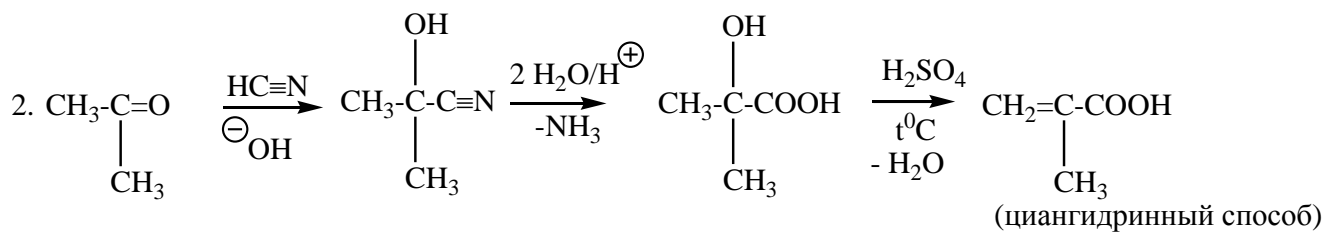
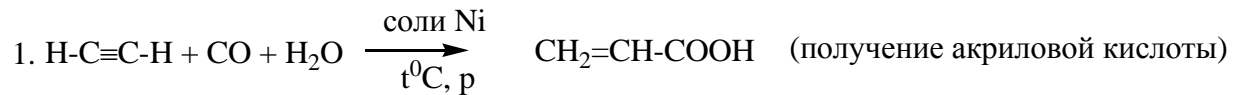
Свойства нитрилов



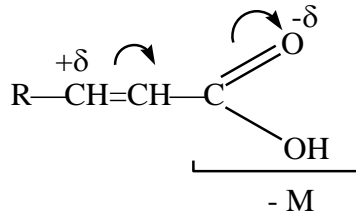
Одноосновные непредельные кислоты



Способы получения



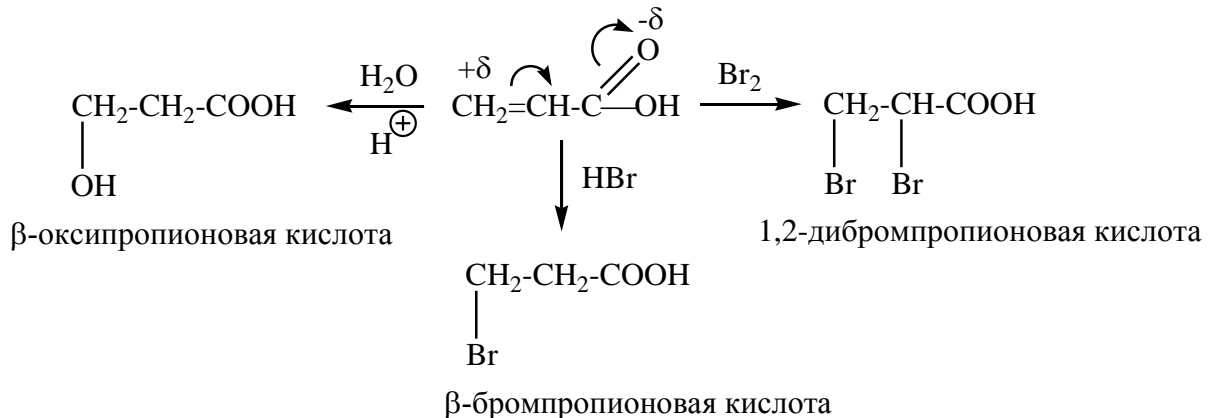
Химические свойства



Реакции идут по двум направлениям – по карбоксильной группе и двойной связи.

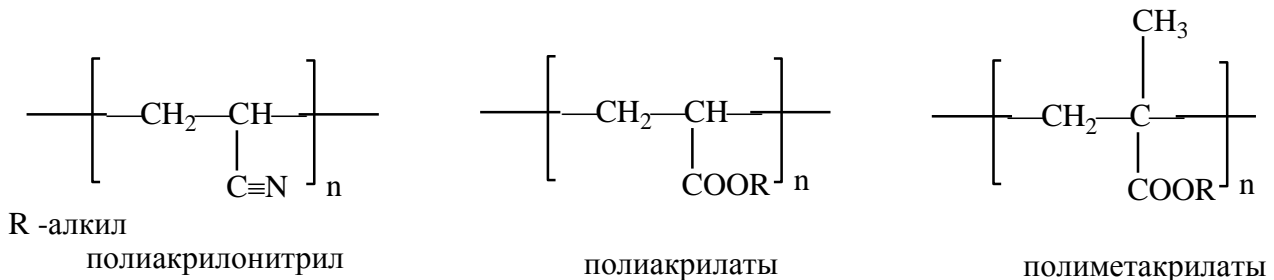
Непредельные кислоты более сильные кислоты, чем карбоновые кислоты алифатического ряда. Реакции по карбоксильной группе аналогичны реакциям алифатических карбоновых кислот. Реакции присоединения по двойной связи - это реакции электрофильного присоединения (Ad_E).

Примеры реакций:



Характерной особенностью акриловой и метакриловой кислот является склонность к полимеризации. Полимеры, получаемые в промышленности из производных акриловой и метакриловой кислот обладают ценными свойствами – бесцветны, светостойки, прозрачны.

Из полимера эфира метакриловой кислоты изготавливают органическое стекло (плексиглас). На основе водной эмульсии (аналогичны латексу) изготавливают медицинские пластыри, искусственную кожу.

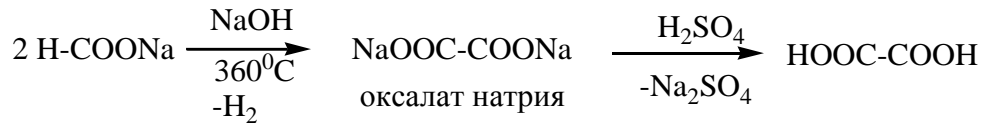


Дикарбоновые кислоты

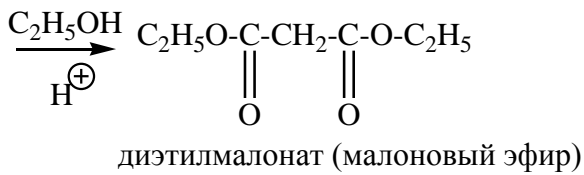
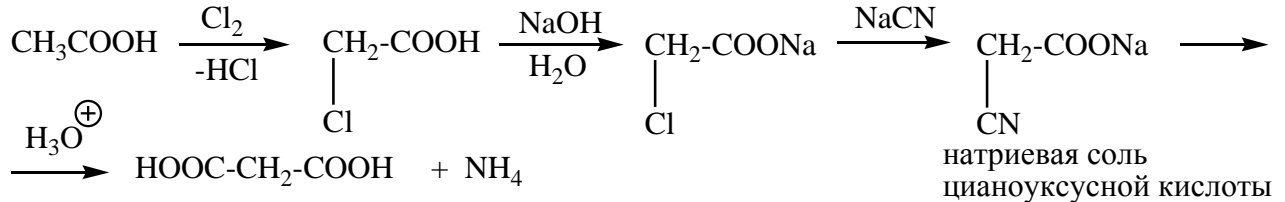
HOOC-COOH	этан <u>ди</u> овая кислота, <u>щавелевая</u>
HOOC-CH ₂ -COOH	пропан <u>ди</u> овая кислота, <u>малоновая</u>
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	бутан <u>ди</u> овая кислота, <u>янтарная</u>
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	пентан <u>ди</u> овая кислота, <u>глутаровая</u>
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	гексан <u>ди</u> овая кислота, <u>адипиновая</u>

Способы получения

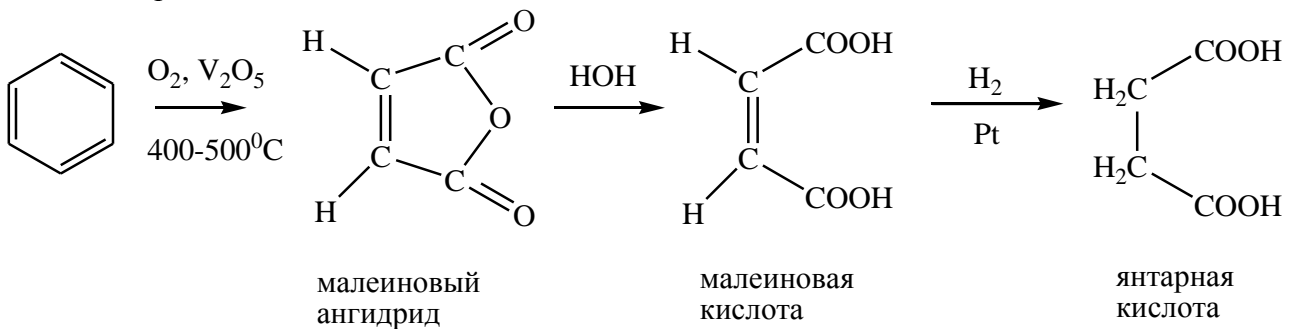
1. Для щавелевой кислоты.



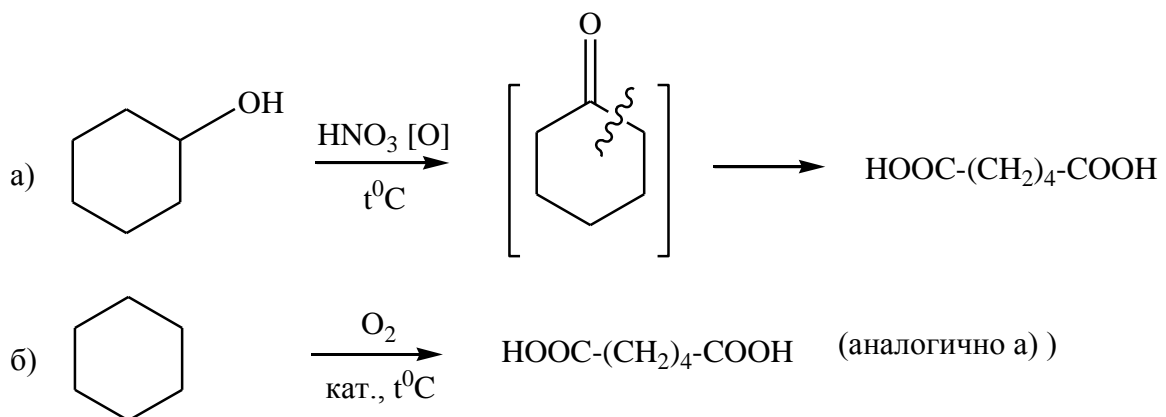
2. Для малоновой кислоты.



3. Для янтарной кислоты.



4. Для адипиновой кислоты.



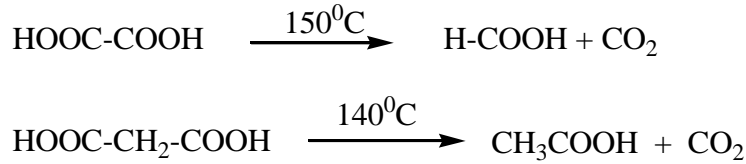
Химические свойства

Двухосновные кислоты более сильные кислоты, чем одноосновные. Это объясняется взаимным влиянием карбоксилатов, облегчающим диссоциацию. Двухосновные кислоты вступают во все химические реакции характерные для одноосновных кислот. В реакциях могут участвовать две карбоксильные группы. Дикарбоновые кислоты образуют соли, сложные

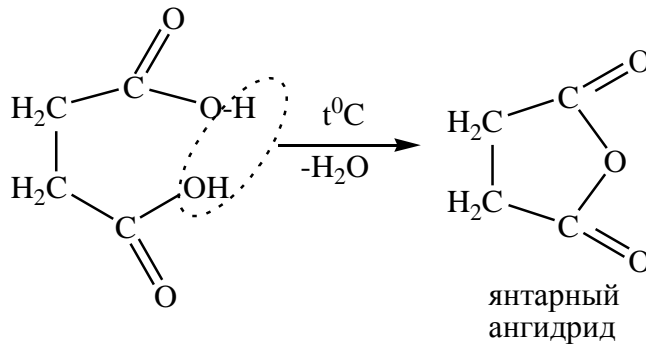
эферы, амиды по одной или двум карбоксильным группам, галоидируются по α -положению. Для дикарбоновых кислот характерны термические реакции.

Поведение при нагревании

а) щавелевая и малоновая кислоты при нагревании декарбоксилируются

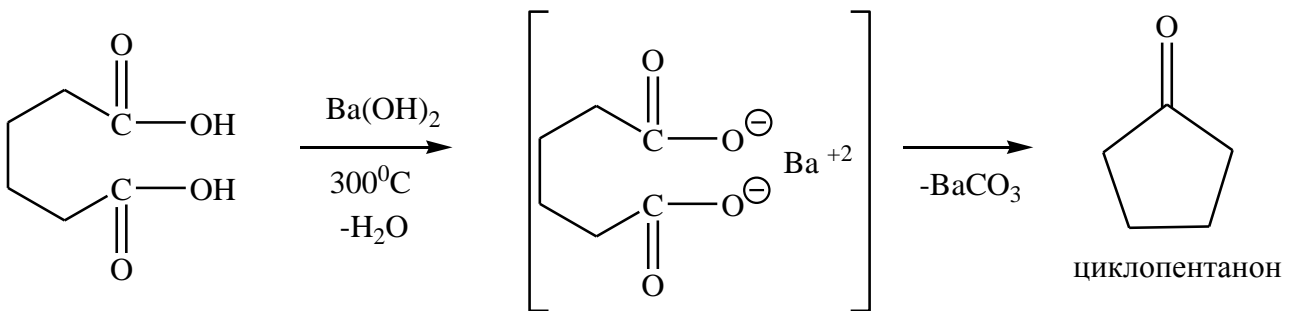


б) янтарная и глутаровая образуют ангидриды

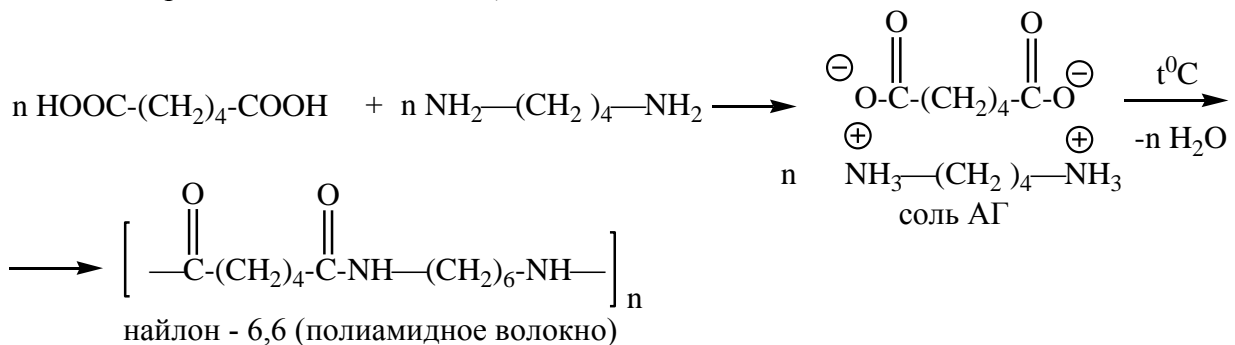


Аналогично образуется глутаровый ангидрид.

в) соли адипиновой и гептандиовой кислот при 300°C декарбоксилируются с образованием циклопентанона и циклогексанона.

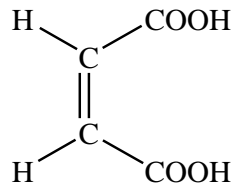


Реакции этерификации и получения амидов дикарбоновых кислот лежат в основе промышленного производства важных полимеров. Адипиновую кислоту и гексаметилендиамин используют в синтезе полиамидного волокна (найлона – 6,6). Реакция относится к реакциям *поликонденсации*.



Непредельные двухосновные кислоты

HOOC-CH=CH-COOH (Z,E) бутендиовая кислота



Z - бутендиовая кислота

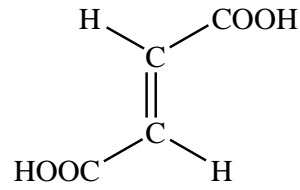
малеиновая

Т.пл. 130⁰С

рКа 2,4

растворимость 1:2
в воде

нет в природе
ядовита



E - бутендиовая кислота

фумаровая

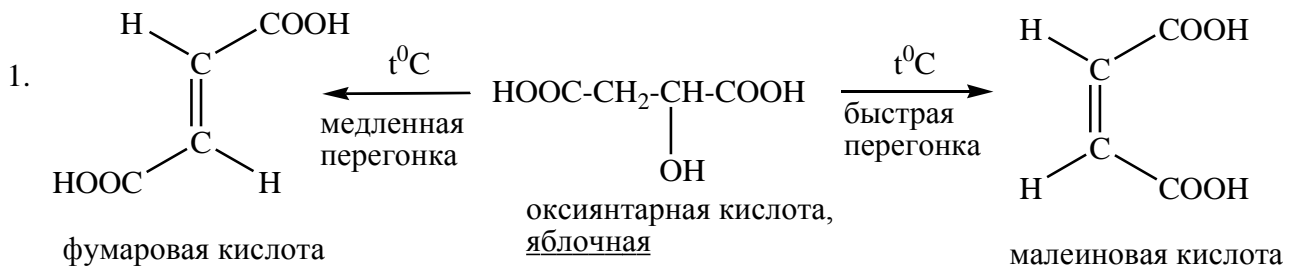
Т.пл. 287⁰С

рКа 3,1

1:150

встречается в природе
(содержится в растениях, грибах)
неядовита

Методы получения



Химические свойства

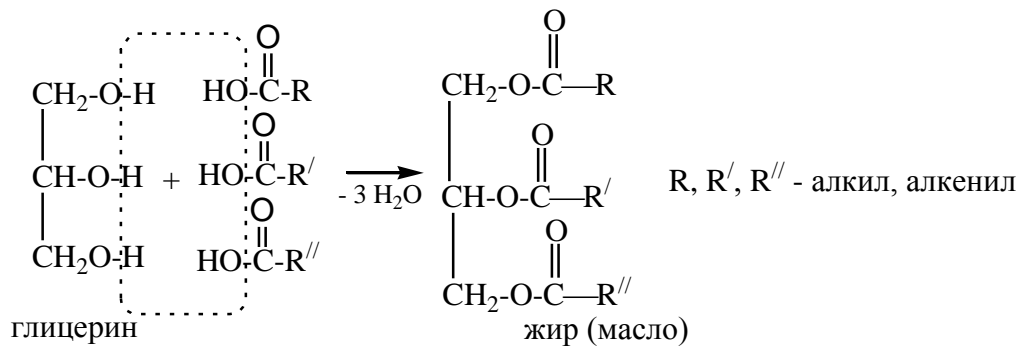
Фумаровая и малеиновая кислоты обладают всеми свойствами ненасыщенных кислот. Для них характерны реакции по карбоксильной группе и двойной связи.

Особенности



Жиры, масла

Жиры – это сложные эфиры глицерина и высших одноатомных карбоновых кислот. Общее название таких соединений – триглицериды или триацилглицерины, где ацил – остаток карбоновой кислоты $-C(O)R$. В состав природных триглицеридов входят остатки насыщенных кислот (пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$) и ненасыщенных (олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$). Жиры состоят главным образом из триглицеридов предельных кислот. Растительные жиры – *масла* (подсолнечное, соевое) – жидкости. В состав триглицеридов масел входят остатки непредельных кислот. Высшие карбоновые кислоты, которые входят в состав жиров имеют всегда четное количество атомов углерода ($C_8 - C_{18}$) и неразветвленный углеводородный остаток. Природные жиры и масла – это смеси глицеридов высших карбоновых кислот.



Физические свойства

Жиры нерастворимы в воде, не имеют четкой температуры плавления и значительно увеличиваются в объеме при плавлении.

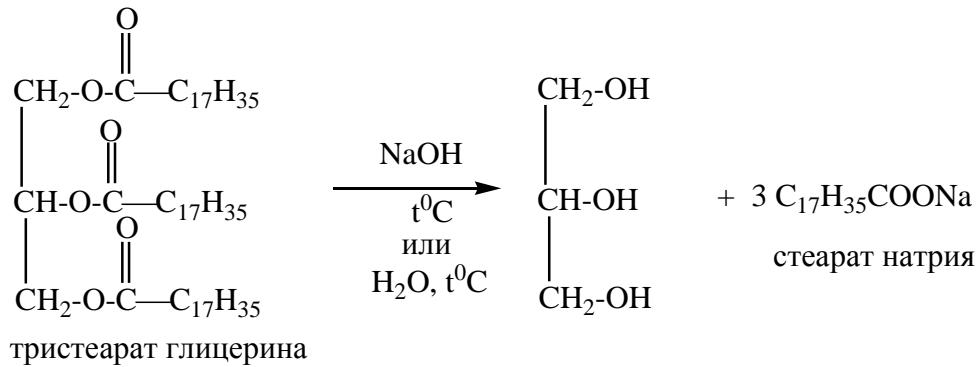
Агрегатное состояние жиров твердое, это связано с тем, что в состав жиров входят остатки предельных кислот и молекулы жиров способны к плотной упаковке. В состав масел, входят остатки непредельных кислот в *cis* – конфигурации, следовательно плотная упаковка молекул невозможна, и агрегатное состояние – жидкое.

Химические свойства

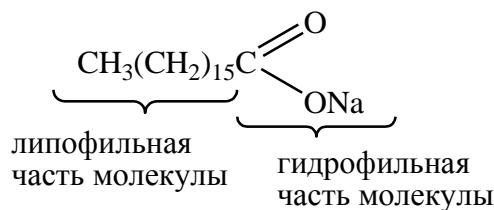
Жиры (масла) являются сложными эфирами и для них характерны реакции сложных эфиров. Мы опишем только две промышленно важные реакции – гидролиз (омыление) жиров и гидрирование масел.

1. *Омыление* – щелочной гидролиз жиров, получение мыла.

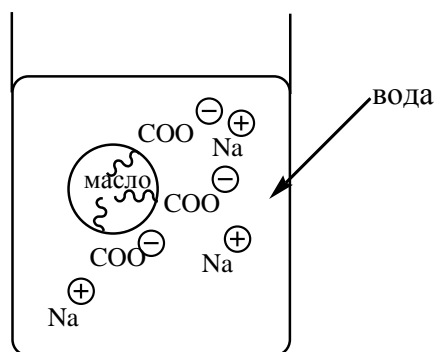
Мыла – смеси натриевых (калиевых) солей высших предельных карбоновых кислот (натриевое мыло – твердое, калиевое - жидкое).



Мыла являются поверхностно-активными веществами (сокращенно: ПАВами, детергентами). Моющее действие мыла связано с тем, что мыла эмульгируют жиры. Мыла образуют мицеллы с загрязняющими веществами (условно - это жиры с различными включениями).



Липофильная часть молекулы мыла растворяется в загрязняющем веществе, а гидрофильная часть оказывается на поверхности мицеллы. Мицеллы заряжены одноименно, следовательно отталкиваются, при этом загрязняющее вещество и вода превращается в эмульсию (практически – это грязная вода).



В воде также происходит гидролиз мыла, при этом создается щелочная среда:

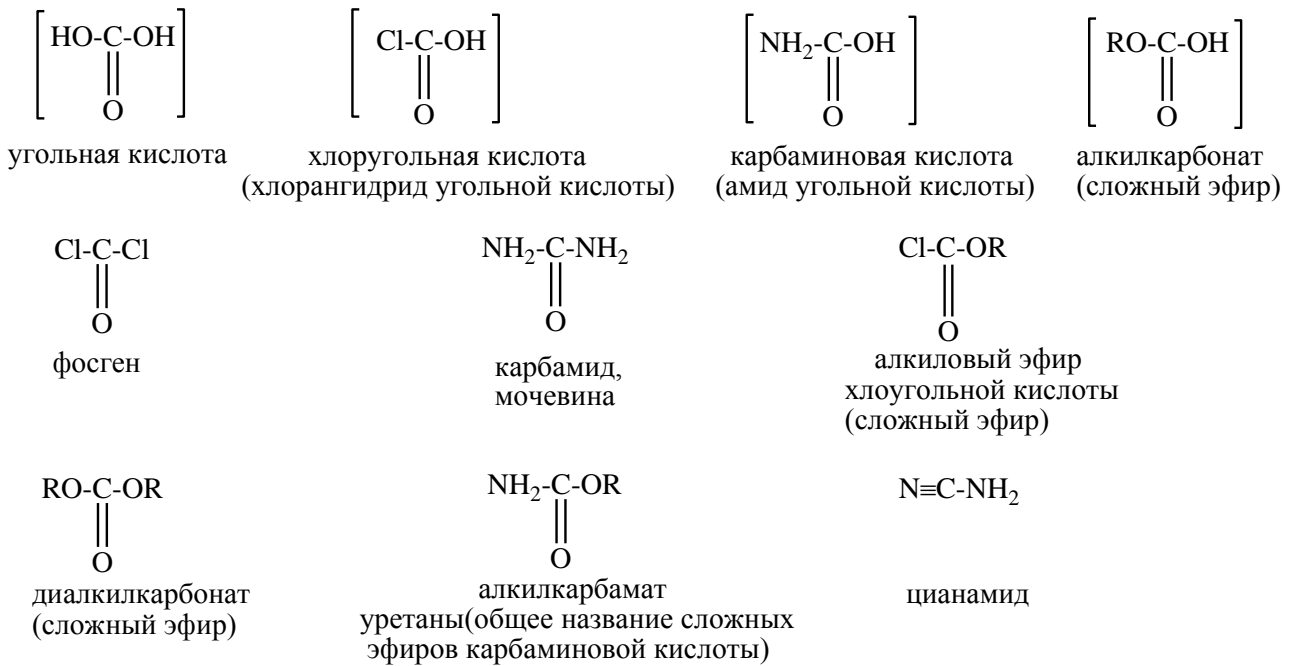
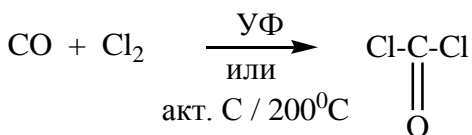
$$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH}$$

Мыла нельзя использовать в жесткой и морской воде, так как образующиеся при этом стеараты кальция (магния) в воде нерастворимы.

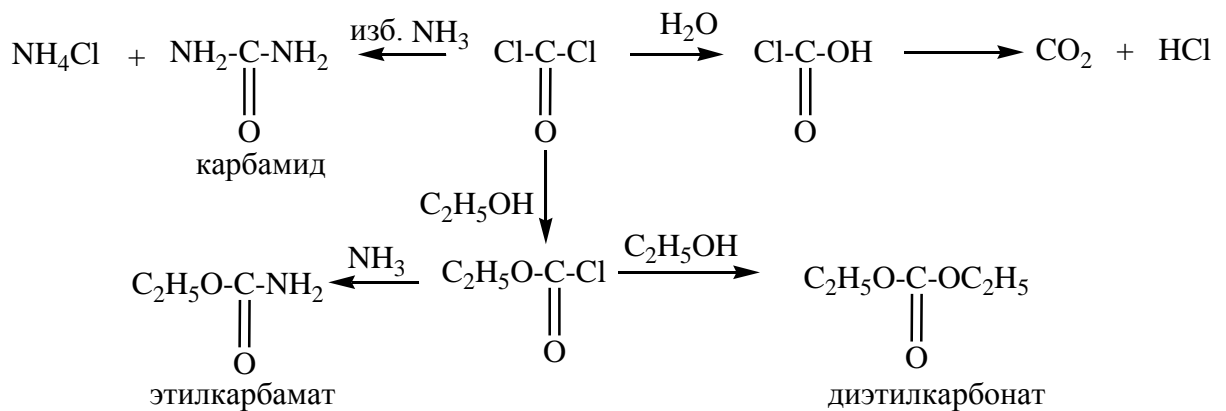
Производные угольной кислоты

Угольная кислота традиционно не относится к органическим соединениям, но она сама и ее функциональные производные имеют определенное сходство с карбоновыми кислотами и их производными.

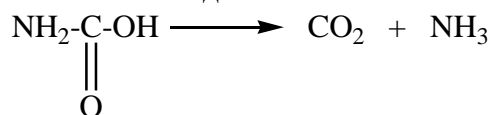
Двухосновная угольная кислота (pK_{A1} 6,37) - неустойчивое соединение легко распадается на диоксид углерода и воду. В водном растворе углекислого газа лишь 0,1% его существует в виде угольной кислоты.

**Фосген**

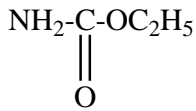
Фосген – газ с запахом прелого сена, относящийся к удушливым отравляющим веществам, вызывает отек легких. Вступает в обычные реакции хлорангидридов.



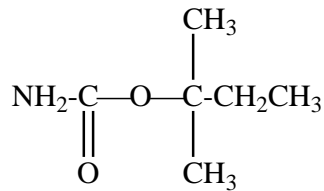
Угольная кислота образует два ряда амидов - кислые (карбаминовая кислота и ее производные) и средние (мочевина и ее производные). *Карбаминовая кислота* – неустойчивое соединение:



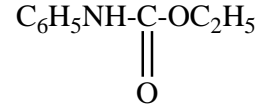
Эфиры карбаминовой кислоты – карбаматы или уретаны – устойчивые соединения NH_2COOR . Уретаны хорошо кристаллизующиеся устойчивые соединения, применяются в качестве успокаивающих, снотворных и жаропонижающих средств.



уретан
успокаивающее
и снотворной действие

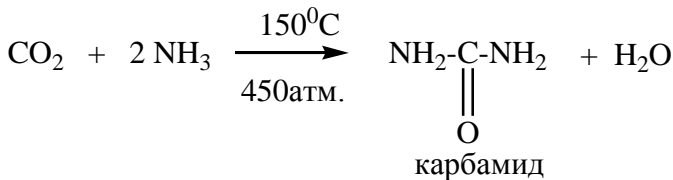


апонал
успокаивающее
и снотворной действие



эйфорин (N-фенилэтилкарбамат)
жаропонижающее действие

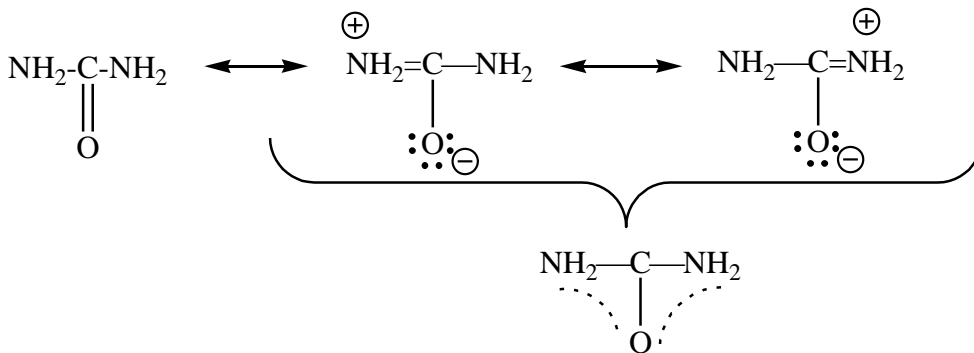
Мочевина



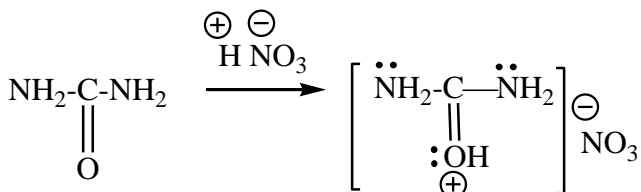
Мочевина – белое кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} 133^\circ \text{C}$), растворимо в воде. Мочевина – это диамид, обладающий слабыми основными и нуклеофильными свойствами.

Мочевина обладает основными свойствами, в отличие от амидов карбоновых кислот. Причиной является наличие двух аминогрупп и образование карбкатиона с делокализованной электронной плотностью.

Строение мочевины:

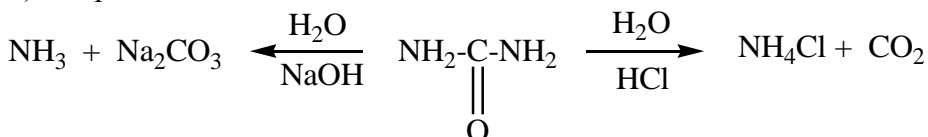


1. Образование солей

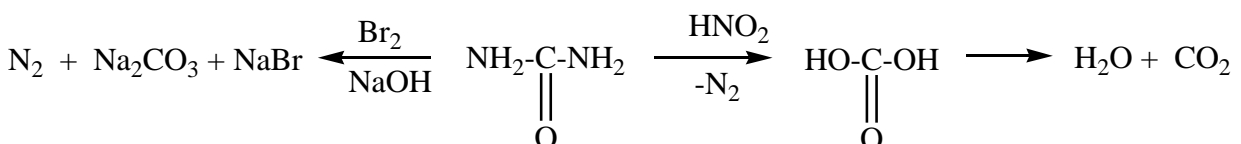


2. Свойства амидов

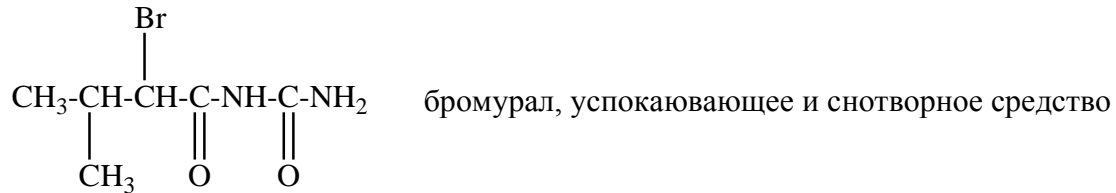
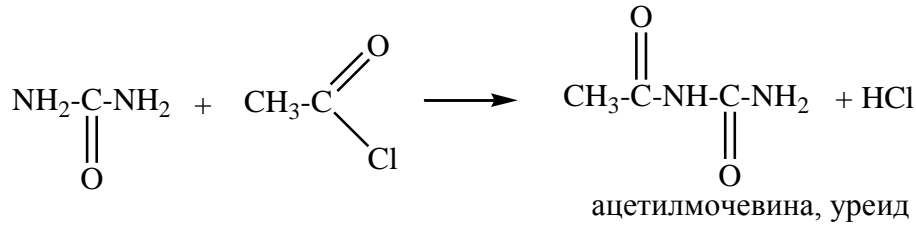
а) Гидролиз



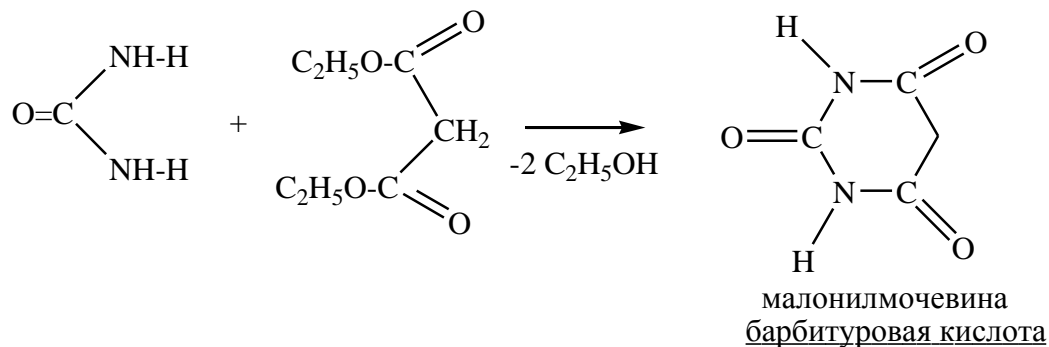
б) Реакции с HNO_2 и Br_2/NaOH



3. Ацилирование мочевины, образование уреидов

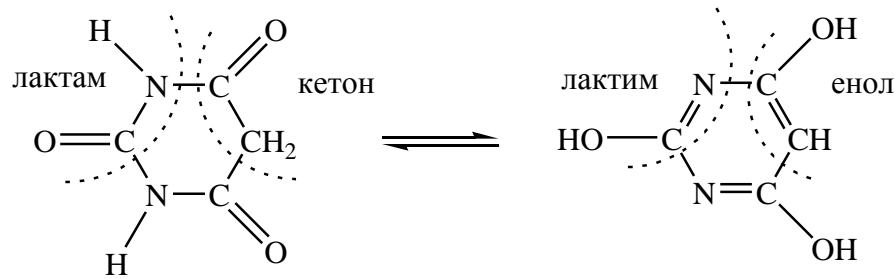


4. Ацилирование малоновым эфиром

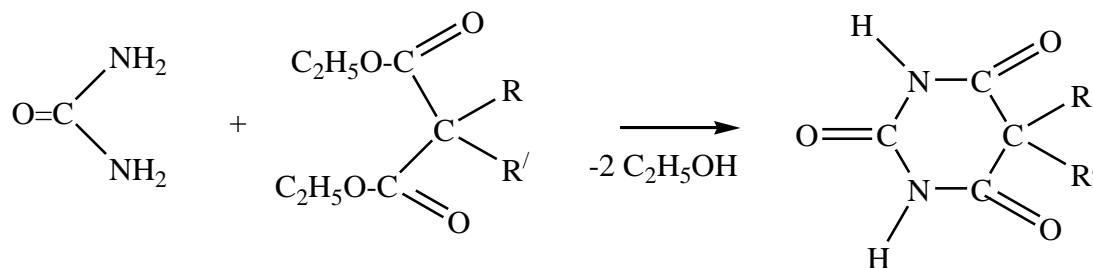


Барбитуровая кислота является СН-кислотой, рКа ~ 10, титруется как одноосновная кислота.

Для барбитуровой кислоты характерна кето-енольная и лактим-лактамина таутомерия.



Барбитураты – производные барбитуровой кислоты являются снотворными препаратами.

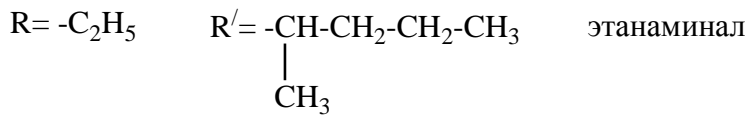
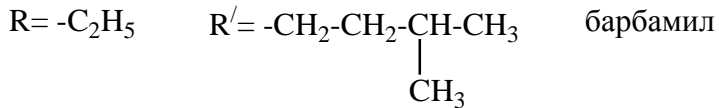


а) Снотворные длительного действия:

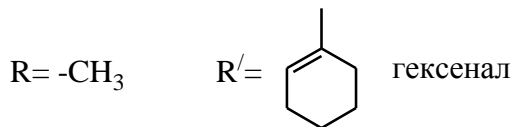
R=R' = -C₂H₅, барбитал (веронал)

R = -C₂H₅, R' = -C₆H₅ фенобарбитал (люминал)

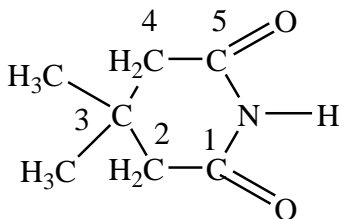
б) Снотворные средней продолжительности действия:



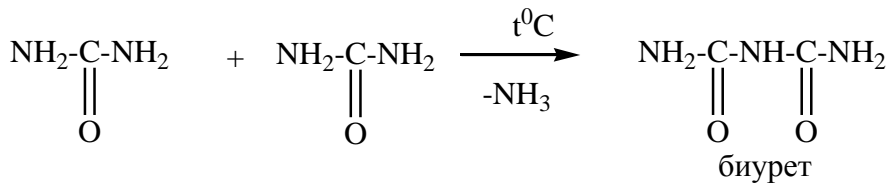
в) Снотворные кратковременного действия:



При передозировке барбитуратов наступает угнетение дыхания с летальным исходом. Противоядием является имид 3,3-диметилглутаровой кислоты – белигрид.



5. Поведение при нагревании



Биурет дает фиолетовое окрашивание с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, это качественная реакция на амидную группировку $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$. Эта качественная реакция характерна для пептидов.

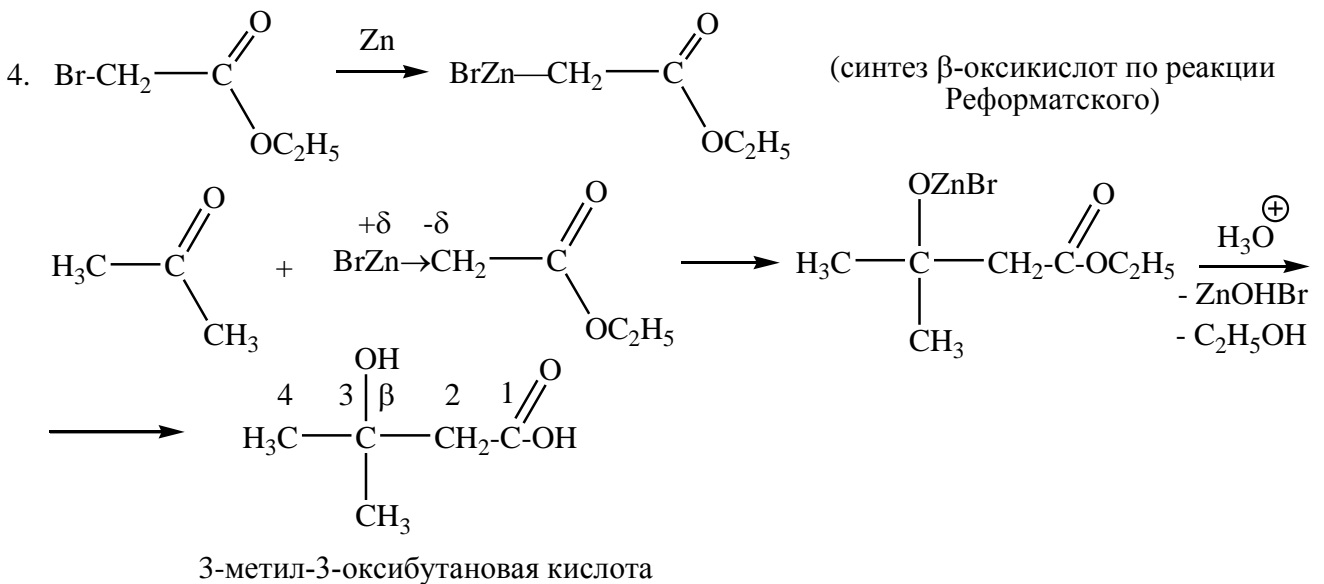
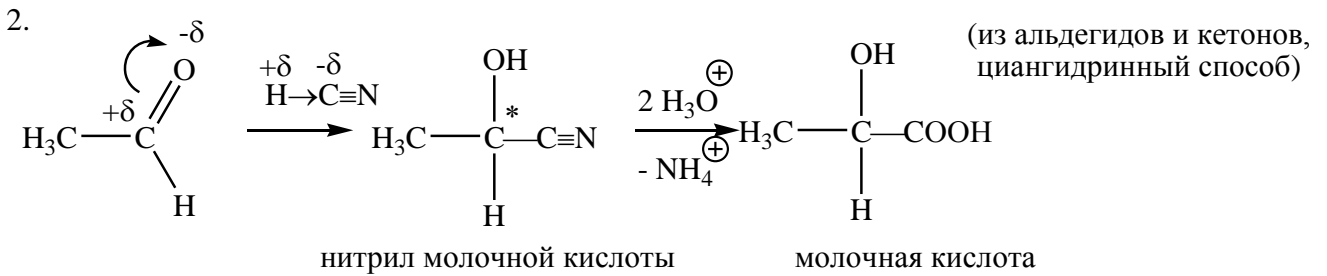
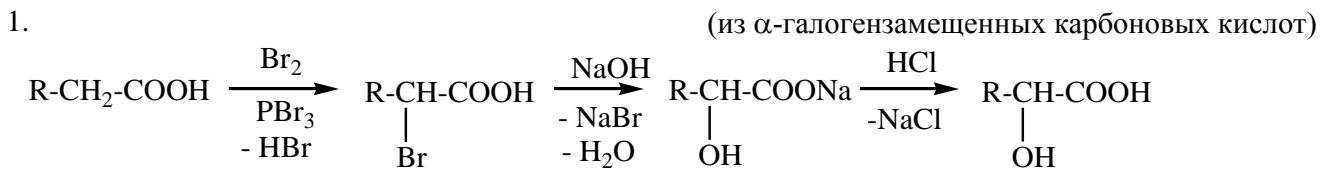
Окси (гидрокси) кислоты

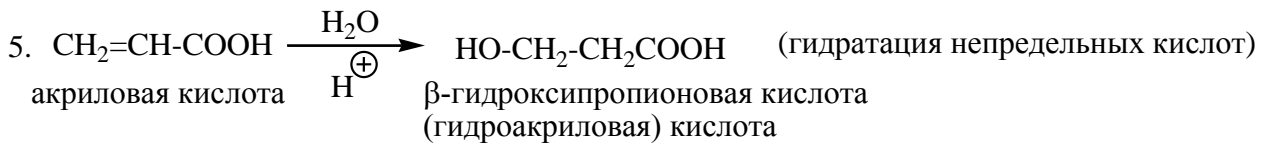
Оксикислотами называются органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильных групп одну или несколько гидроксильных групп. Число карбоксильных групп определяет основность оксикислоты. По числу гидроксильных групп, включая и входящие в состав карбоксильных групп, определяют атомность оксикислот.

	ИУРАС	рациональная	тривиальная
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	оксиэтановая	оксиуксусная	гликолевая кислота
$2^{\alpha} \quad 1$	2-оксипропановая (пара энантиомеров)	α -оксипропионовая	молочная кислота
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \beta_3 \quad 2^{\alpha} \quad 1 \\ \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	3-оксипропановая	β -оксипропановая	нет кислота

	IUPAC	рациональная	тривиальная
$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	оксипутандиовая (пара энантиомеров)	оксиянтарная	яблочная кислота
$ \begin{array}{cccc} \text{HOOC-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	диоксибутандиовая (3 стереоизомера и 1 рацемат)	диоксиянтарная	винные кислоты

Методы получения

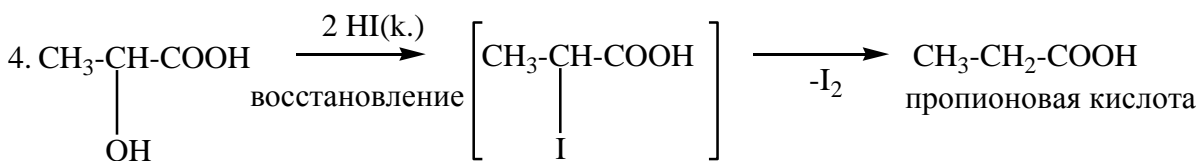
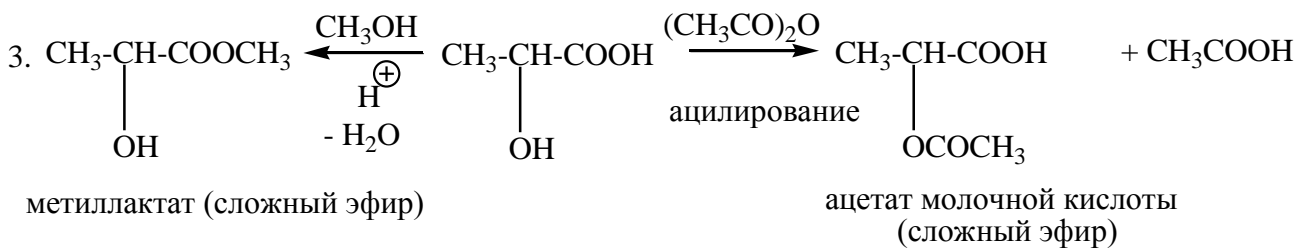
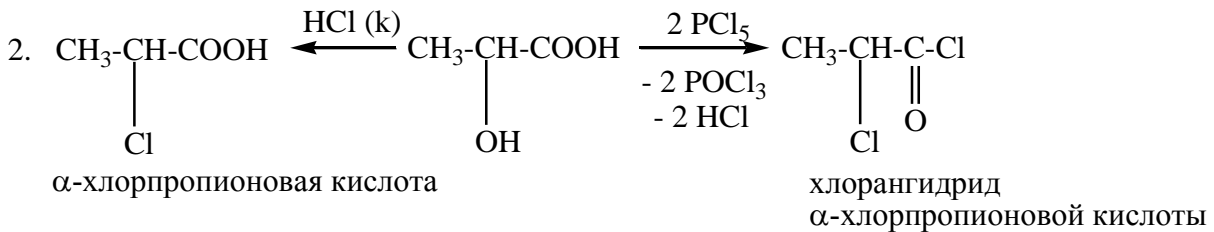
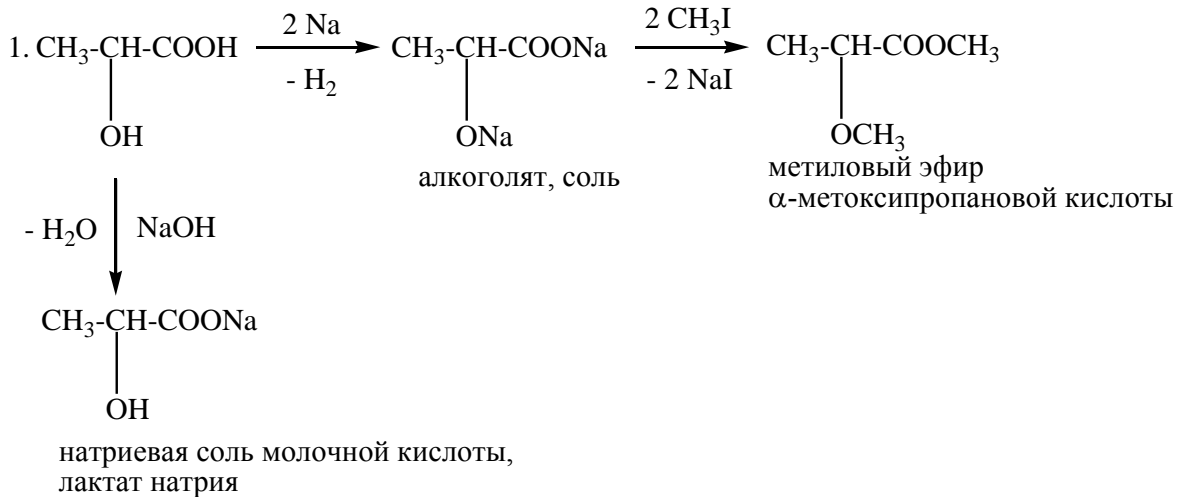




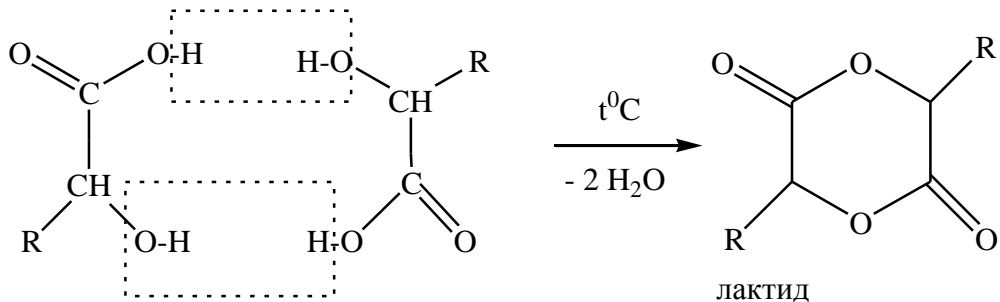
Химические свойства

α-Оксикислоты являются более сильными кислотами, чем обычные карбоновые кислоты, сказывается наличие акцепторной (-OH) группы в углеводородном радикале.

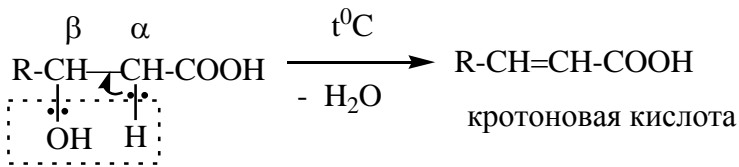
Реакции идут по двум функциональным группам (-OH, -COOH) в зависимости от реагента.



5. Термическое поведение оксикислот

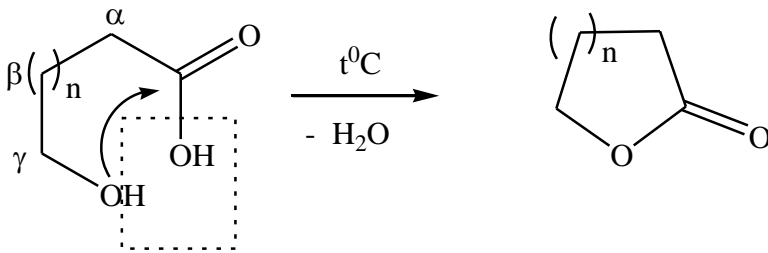
а) α -оксикислоты

R - алкил

лактид
(циклический сложный эфир)б) β -оксикислоты

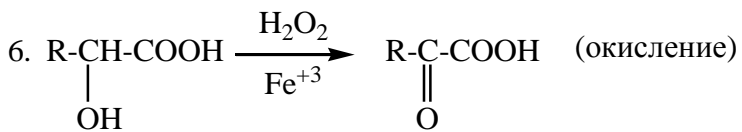
R- алкил

кротоновая кислота

в) γ, δ -оксикислоты γ -оксимасляная кислота

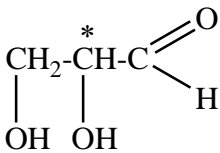
лактон

n=1, бутиролактон; n=2, валеролактон; n=3, капролактон

Аналогично для δ - и ϵ - оксикислот.**Оптическая изомерия оксикислот**

Стереои́зомерия или пространственная изомерия – вариант изомерии, при котором молекулы имеют одинаковую структурную формулу, но различную конфигурацию (относительное расположение атомов или групп атомов в пространстве). Некоторые органические вещества в растворе способны вращать плоскость поляризации поляризованного света (оптическая активность), причем одни отклоняют ее вправо, другие – влево. Это явление называемое оптической изомерией, связано с наличием в молекуле атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями- асимметрический атом углерода (C^*). Для оксикислот используют D,L-номенклатуру. В этой номенклатуре определяется относительная конфигурация асимметрического центра, эталоном являются конфигурации D- и L-глицеринового альдегида.

2,3-Диоксипропаналь (глицериновый альдегид)



Количество стереоизомеров: $2^n = 2$ ($n=1$), т.е. имеется пара энантимеров или оптических антиподов.

Для изображения конфигураций D и L энантимеров используются проекции Фишера. Для их написания выполняются следующие правила:

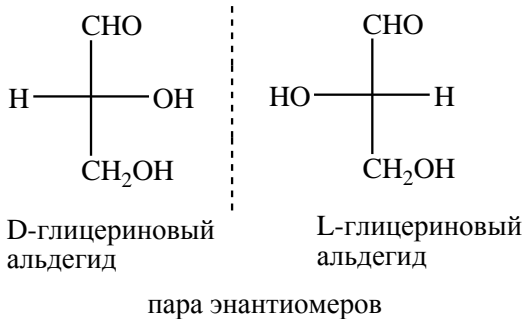
1. В верхней части проекции располагается группа содержащая C^1 или старшая функциональная группа;

2. На горизонтали располагаются атом водорода и функциональная (-OH) группа.

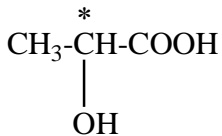
Альдегидная и $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы располагаются на вертикальной линии, а водород и гидроксил на горизонтальной.

Если гидроксил расположен справа – это D-конфигурация или D-ряд.

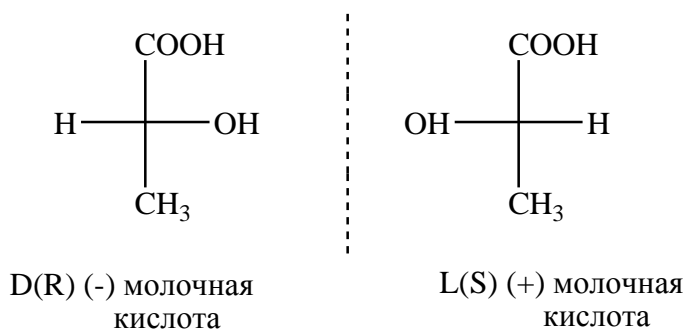
Если гидроксил расположен слева – это L-конфигурация или L-ряд.



Молочная кислота



Молочная кислота существует в виде пары энантимеров ($n_{C^*}=1$).



(мясо-молочная кислота)

$$[\alpha] = -2,67^{15^{\circ}} \quad (2,5\%)$$

$$[\alpha] = +2,67^{15^{\circ}} \quad (2,5\%)$$

$$T_{\text{пл}} = 53^{\circ}\text{C}$$

(обратите внимание на одинаковые условия определения $[\alpha]$)

$[\alpha]$ – удельный угол вращения (зависит от температуры и концентрации раствора)

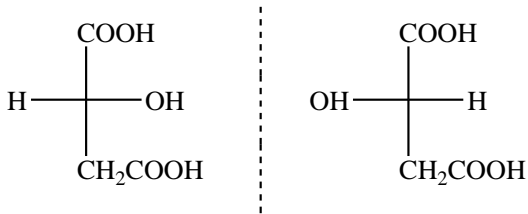
(+) – вращение плоскополяризованного света “вправо”

(-) – вращение плоскополяризованного света “влево”

Рацемат молочной кислоты – D,L (\pm) молочная кислота брожения имеет температуру плавления 18°C (рацемат оптически неактивен, $[\alpha] = 0$)

В человеческом организме в процессе активной работы глюкоза, содержащаяся в мышцах, превращается в L (+) молочную кислоту. В процессе кисло-молочного брожения углеводы превращаются в D (-) молочную кислоту, либо в рацемат D,L (\pm).

Яблочная кислота



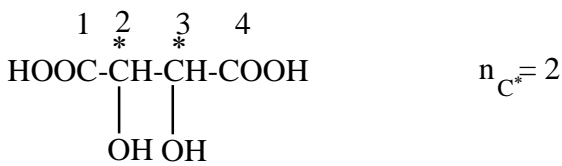
D(R)(+) яблочная кислота

L(S)(-) яблочная кислота

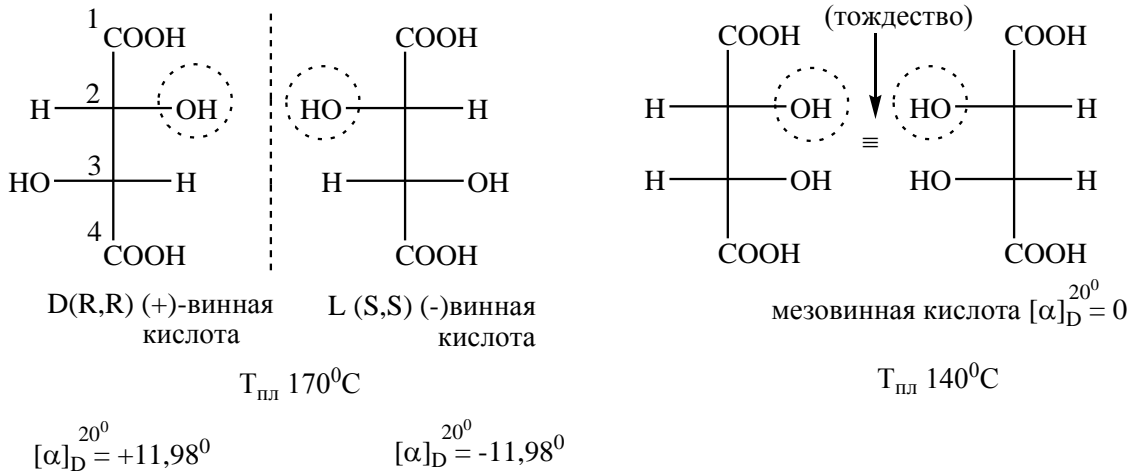
$$[\alpha] = +2,3 \quad ^{20^{\circ}} \quad (9,17\%)$$

$$[\alpha] = -2,3 \quad ^{20^{\circ}} \quad (9,17\%)$$

Винные кислоты



В отличие от предыдущего примера у винной кислоты имеется только одна пара энантиомеров (D и L - винные кислоты). Причиной является симметричное строение винной кислоты. Кроме пары энантиомеров имеется мезо-форма (мезовинная кислота), которая оптически неактивна, и рацемат (виноградная кислота).



Температура плавления виноградной кислоты (рацемата) 205°C .

D-винная и мезовинная кислоты, L-винная и мезовинная кислоты являются диастереомерами (стереоизомер, не являющийся оптическим антиподом).

Амины

Амины – органические производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от числа углеводородных радикалов различают первичные RNH_2 , вторичные R_2NH , третичные амины R_3N . По характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические). Названия аминов в большинстве случаев образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса амин. Например, CH_3NH_2 – метиламин; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – этиламин. Если амин содержит различные радикалы, то их перечисляются в алфавитном порядке: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$ – метилэтиламин. Для смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу названия

обычно берется название первого представителя ароматических аминов - анилин ($C_6H_5NH_2$). Изомерия аминов определяется количеством и строение радикалов, а также положением аминогруппы. Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи (несколько более слабые, чем водородные связи с участием гидроксильной группы). Третичные амины не образуют ассоциирующих водородных связей. Амины способны к образованию водородных связей с водой. Поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде. С увеличением числа и размеров углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается, т.к. увеличиваются пространственные препятствия образованию водородных связей. Ароматические амины в воде практически не растворяются.

Способы получения

1. $R-NO_2 + 6[H] \rightarrow R-NH_2 + 2H_2O$ (восстановление нитросоединений)

2. $NH_3 + CH_3I \rightarrow [CH_3NH_3]^+ I^- \xrightarrow{NH_3} CH_3NH_2 + NH_4I$ (алкилирование аммиака)

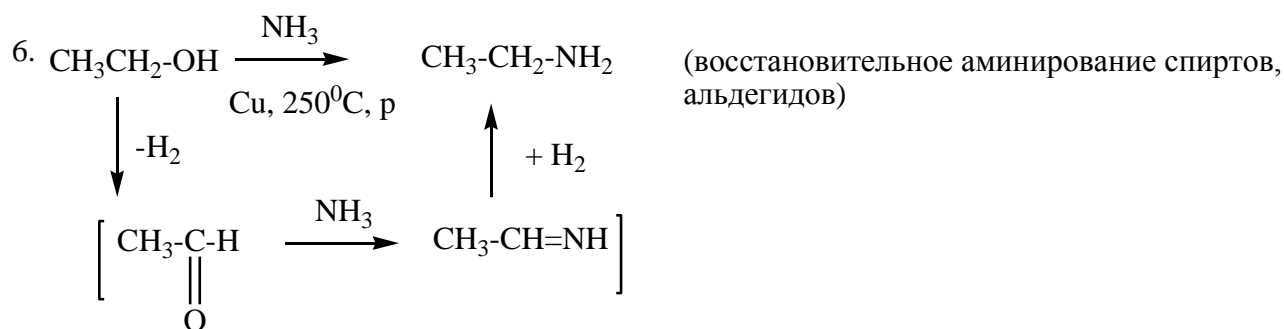
3. а) $C_6H_5-NO_2 + 3(NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5-NH_2 + 3S + 6NH_3 + 2H_2O$ (реакция Зинина)

б) $C_6H_5-NO_2 + 3Fe + 6HCl \rightarrow C_6H_5-NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$ (восстановление

в) $C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{катализатор, } t]{} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$ нитросоединений)

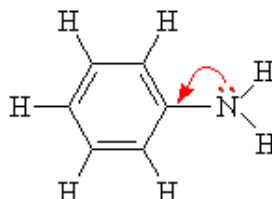
4. $R-C\equiv N + 4[H] \rightarrow RCH_2NH_2$ (восстановление нитрилов)

5. $ROH + NH_3 \xrightarrow[350^\circ C]{Al_2O_3} RNH_2 + H_2O$ (аммонолиз спиртов,
получение низших алкиламинов C_1-C_4)



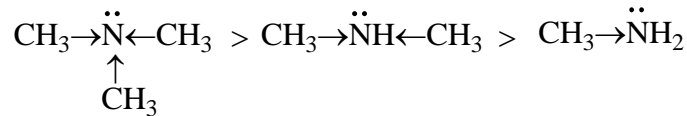
Химические свойства

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства. Как в аммиаке, так и в аминах атом азота имеет неподеленную пару электронов. Для аминов характерны ярко выраженные основные свойства. Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию. Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном. Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.

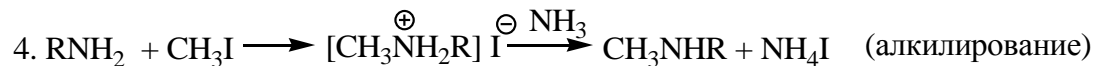
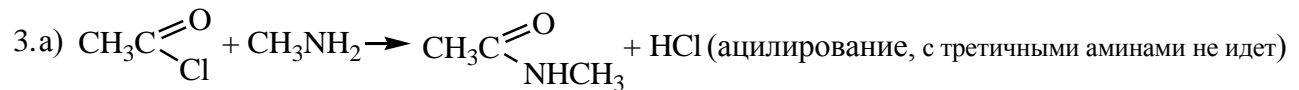
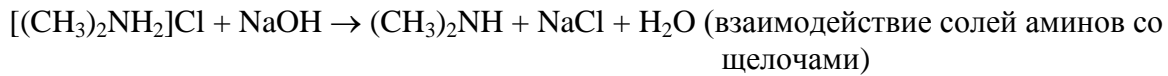
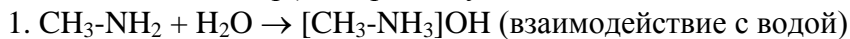


Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами, например с HCl и, в отличие от алифатических аминов и аммиака, не образует с водой гидроксида. На основность аминов влияют различные факторы: электронные эффекты

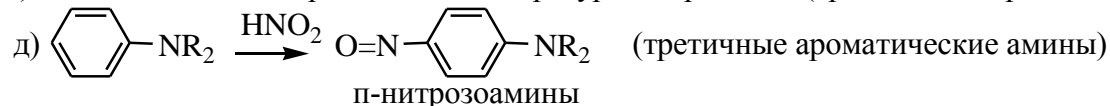
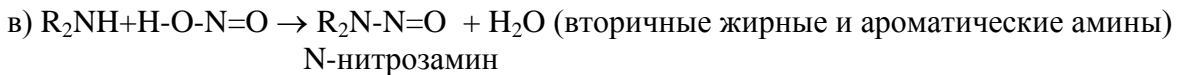
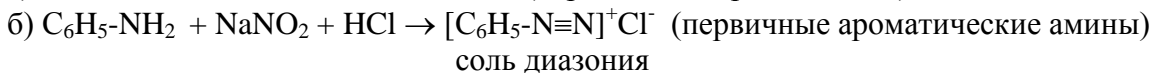
углеводородных радикалов, пространственное экранирование радикалами атома азота, а также способность образующихся ионов к стабилизации за счет сольватации в среде растворителя. В результате донорного эффекта алкильных групп основность алифатических аминов в газовой фазе (без растворителя) растет в ряду: первичные < вторичные < третичные. Соответственно акцепторные группы снижают основность.



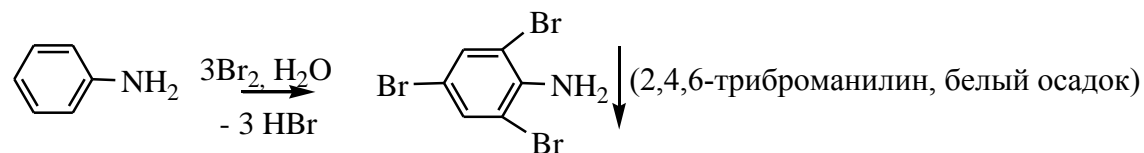
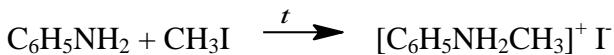
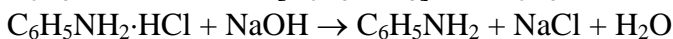
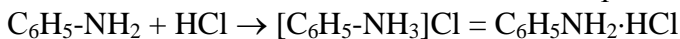
Основность ароматических аминов зависит также от характера заместителей в бензольном кольце. Электроноакцепторные заместители (-F, -Cl, -NO₂ и т.п.) уменьшают основные свойства ариламина по сравнению с анилином, а электронодонорные (алкил R-, -OCH₃, -N(CH₃)₂ и др.), напротив, увеличивают.



5. Взаимодействие с азотистой кислотой: строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различия первичных, вторичных и третичных аминов.



6. **Свойства анилина.** Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами и аммиаком, но под влиянием аминогруппы бензольное кольцо становится более активным в реакциях замещения по сравнению с бензолом.



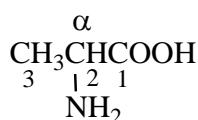
Применение аминов

Метиламины используют для получения инсектицидов, фунгицидов, разнообразных лекарственных соединений, растворителей. Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – один из важнейших продуктов органической химии. Применяется в производстве красителей, фармацевтических препаратов (для производства сульфамидных препаратов), вспомогательных веществ для резиновой

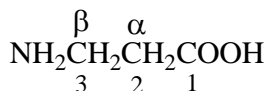
промышленности, фотоматериалов, средств защиты растений, получения полимерных материалов.

АМИНОКИСЛОТЫ

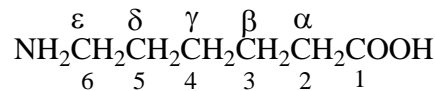
Аминокислотами называются гетерофункциональные соединения, молекулы которых содержат одновременно аминогруппу и карбоксильную группу. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ - и т. д. По ИЮПАК, для наименования аминокислот группу NH_2 - называют приставкой амино-, указывая цифрой номер углеродного атома, с которым она связана, а затем следует название соответствующей кислоты. Чаще всего, пользуются тривиальными названиями аминокислот.



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропановая, α -аланин)



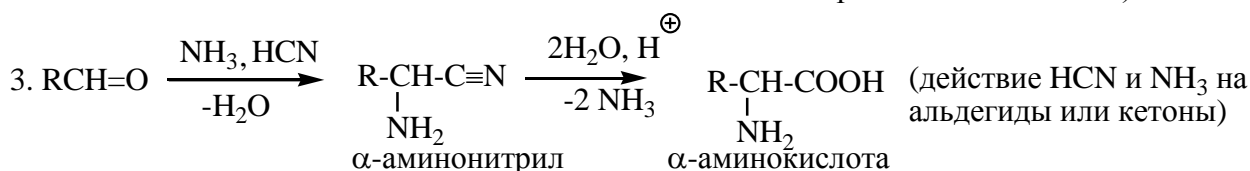
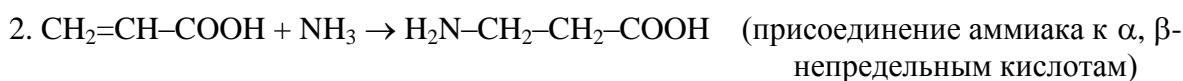
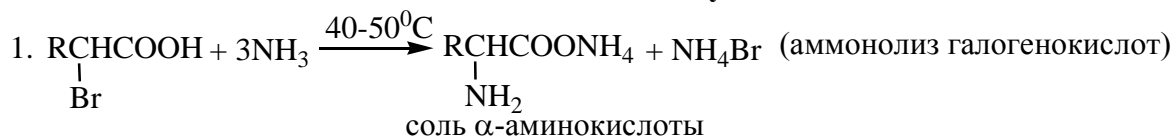
3-аминопропановая кислота
(β -аминопропановая, β -аланин)



6-аминогексановая кислота
(ϵ -аминокапроновая)

По характеру углеводородного радикала различают алифатические (жирные) и ароматические аминокислоты. Изомерия аминокислот зависит от строения углеродного скелета, положения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе. Для аминокислот характерна ещё оптическая изомерия.

Способы получения



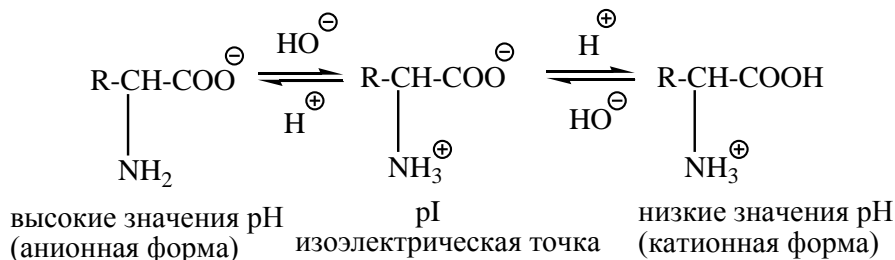
4. Гидролиз белков под влиянием ферментов, кислот или щелочей.

5. Микробиологический синтез.

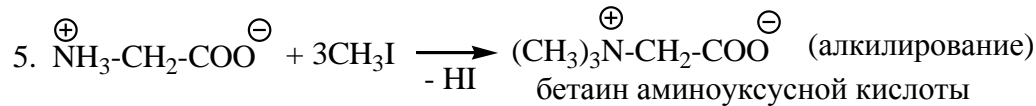
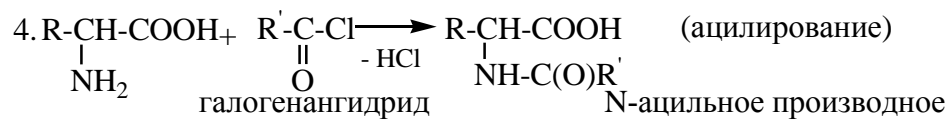
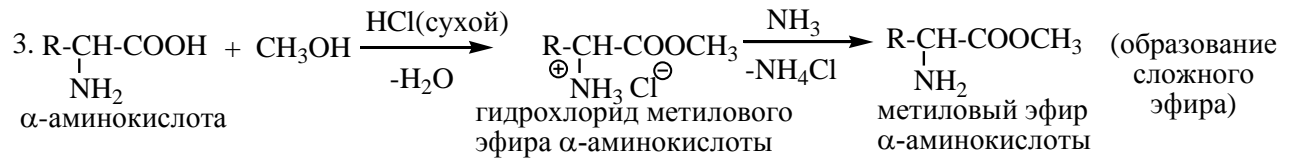
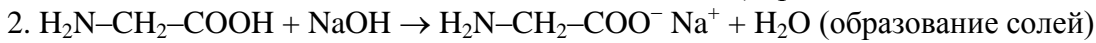
Химические свойства

Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т.е. являются амфотерными соединениями. В кристаллическом состоянии, и в среде, близкой к нейтральной, аминокислоты существуют в виде внутренней соли – диполярного иона, называемого также цвиттер-ион $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. За счет ионного строения аминокислоты являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления, хорошо растворимы в воде и плохо растворимы в органических растворителях.

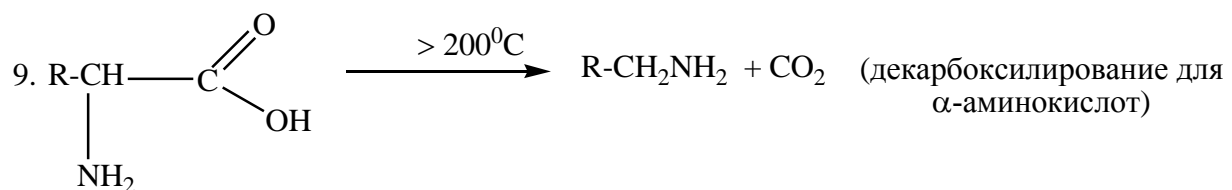
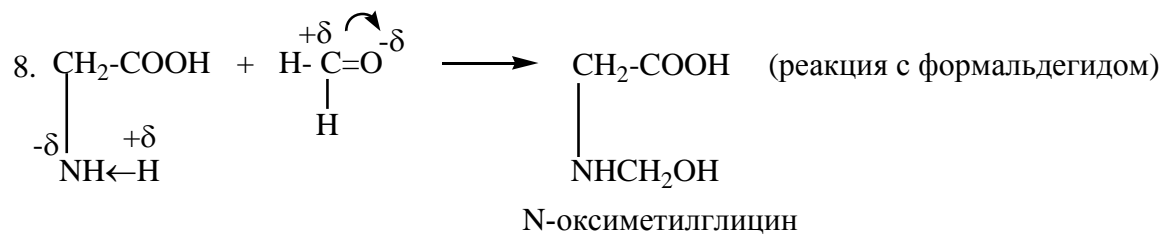
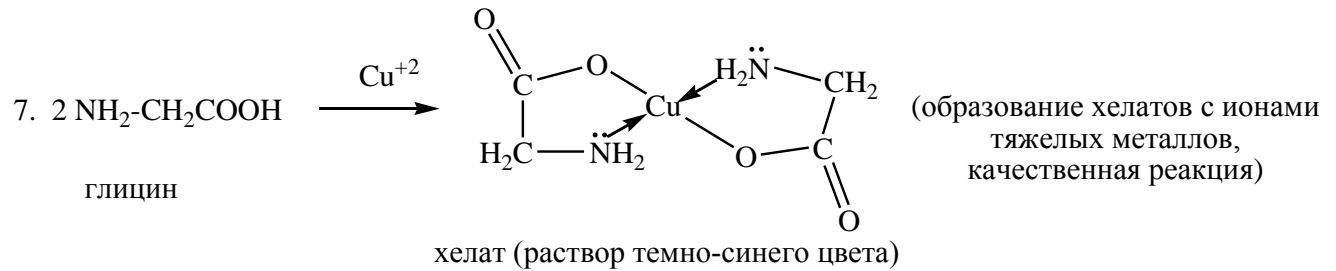
Значение pH , при котором аминокислота является электрически нейтральной (существует только в виде цвиттер-ионов), называется изоэлектрической точкой, pI .



Аминокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые, но более слабые основания, чем первичные амины.

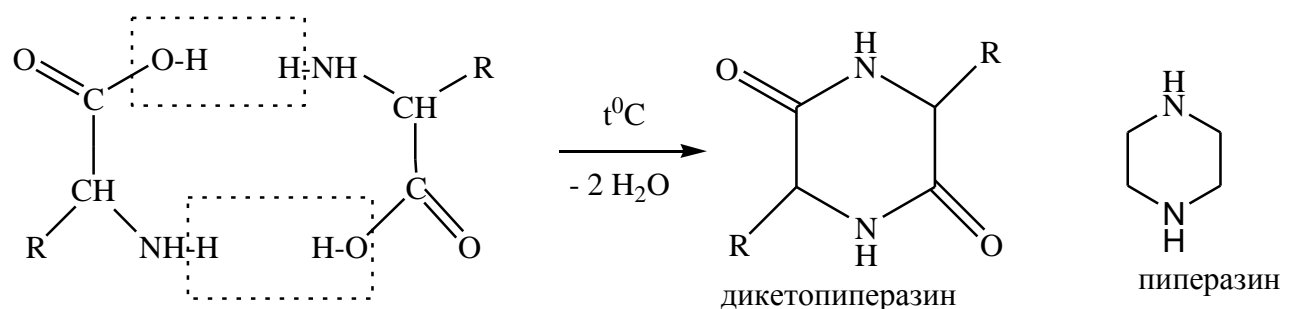


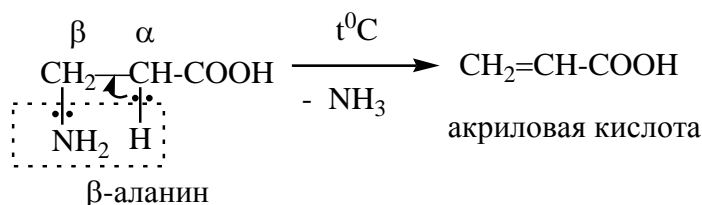
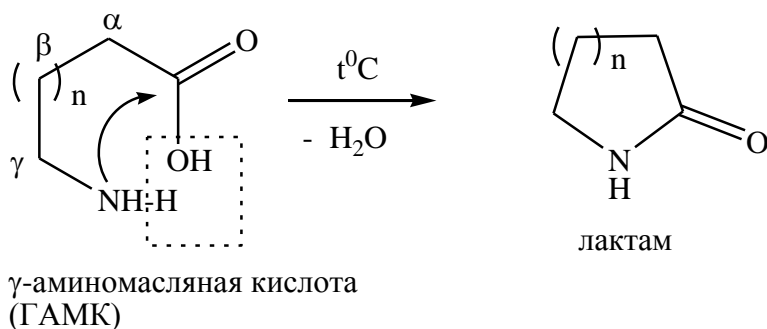
По объему выделившегося азота определяют количество аминокислот в растворе.



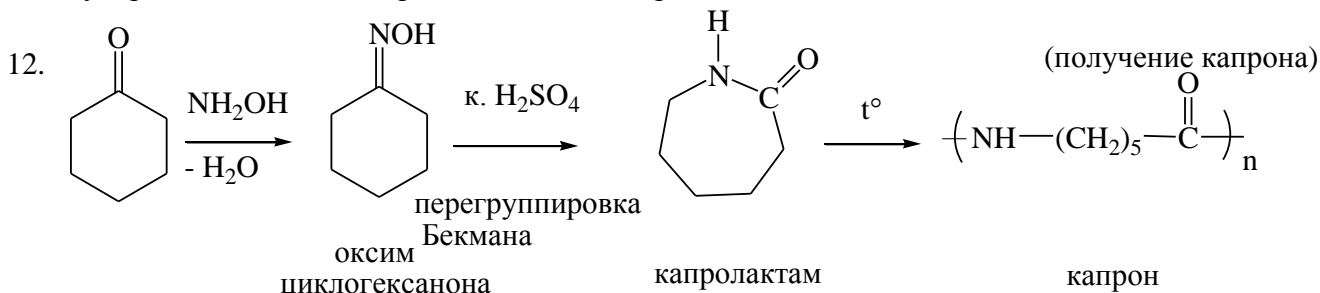
11. Термическое поведение аминокислот

а) α -аминокислоты



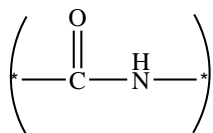
б) β - аминокислотыв) γ, δ, ϵ - аминокислоты

$n=1$, бутиролакта́м; $n=2$, валеролакта́м; $n=3$, капролакта́м



13. Образование пептидов

Пептиды – это природные или синтетические соединения, молекулы которых построены из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидными (пептидный мостик), по своей сути амидными связями



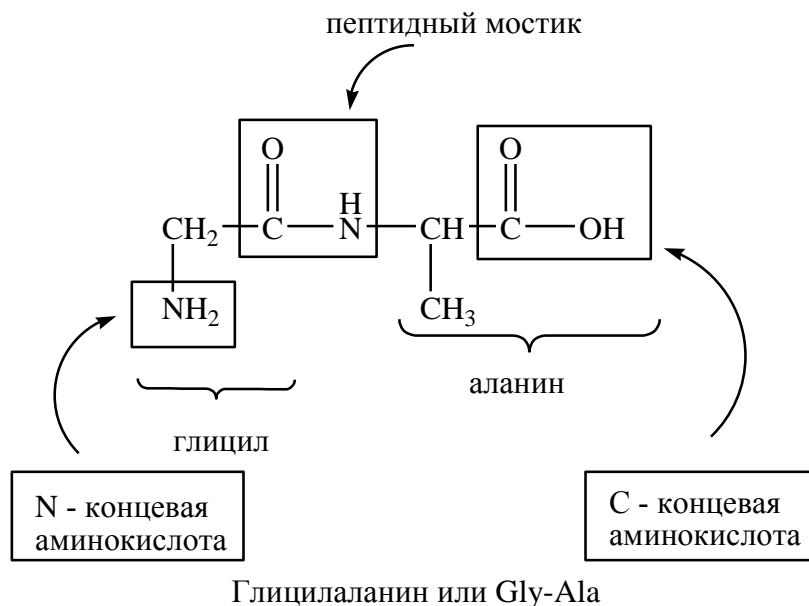
Молекулы пептидов могут содержать неаминокислотную компоненту.

Пептиды, имеющие до 10 аминокислотных остатков, называются олигопептидами (дипептиды, трипептиды и т.д.) Пептиды, содержащие более 10 аминокислотных остатков, относят к *полипептидам*. Природные полипептиды с молекулярной массой более 6000 дальтон называют *белками*.

Номенклатура

Аминокислотный остаток пептида, который несет α -аминогруппу, называют *N-концевым*, несущий свободную α -карбоксильную группу – *C-концевым*. Название пептида состоит из перечисления тривиальных названий аминокислот, начиная с N-концевой. При этом суффикс «ин» меняется на «ил» для всех аминокислот, кроме C-концевой.

Пример



Классификация пептидов

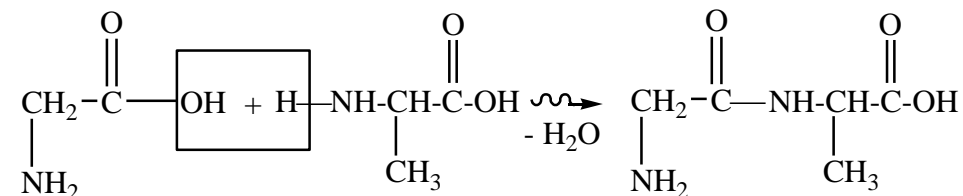
1. *Гомомерные* – при гидролизе образуют только аминокислоты.

2. *Гетеромерные* – при гидролизе кроме α -аминокислот, образуются неаминокислотные компоненты, например: а) гликопептиды; б) нуклеопептиды; в) фосфопептиды.

Синтез пептидов

В процессе синтеза пептида должна образовываться пептидная связь между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминной группой другой аминокислоты (при синтезе дипептида) или другого пептида (при синтезе три- и более полипептидов).

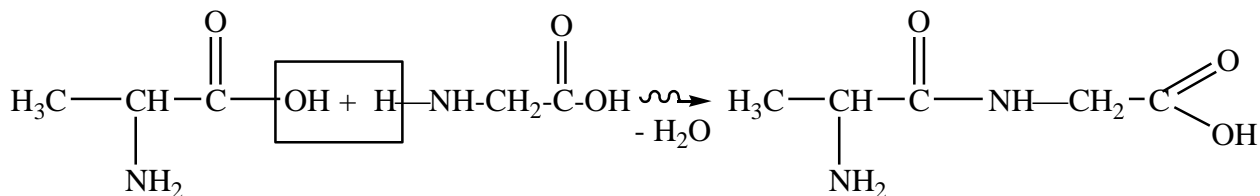
Из двух аминокислот возможно образование двух дипептидов:



карбоксильная
компонента реакции

аминная
компонента реакции

глицилаланин



аланилглицин

Из трех аминокислот можно получить трипептиды. То есть для синтеза пептида заданного строения эти формальные схемы не подходят. Для синтеза пептида необходимы следующие преобразования исходных аминокислот:

1) *Предварительная временная защита* всех (или некоторых) функциональных групп, которые не участвуют в образовании пептидной связи.

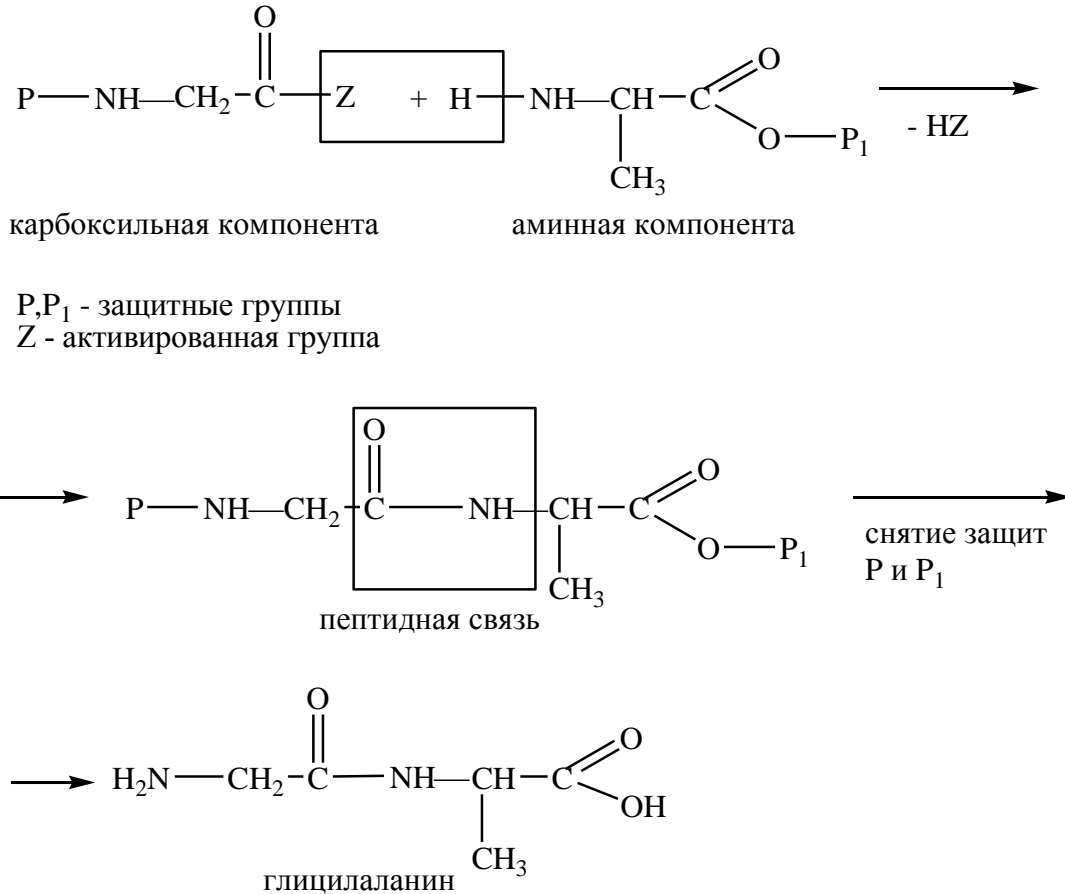
Существуют два типа защитных групп:

- а) N-защитные (временная защита NH_2 -группы);
- б) C-защита (временная защита $-\text{COOH}$ -группы).

2. *Дополнительная активация* тех групп, которые непосредственно образуют пептидную связь.

3. *Удаление защитных групп* после образования пептидной связи.

Для того чтобы синтезировать, например, глицилаланин необходимо преобразовать исходные аминокислоты, и проведя соответствующие модификации аминокислот. Тогда получение глицилаланина можно представить следующей схемой:



После образования пептидной связи защитные группы снимаются. Защитные группы должны сниматься легко, в мягких условиях, так чтобы при этом пептидная связь (амидная группа) не затрагивалась.

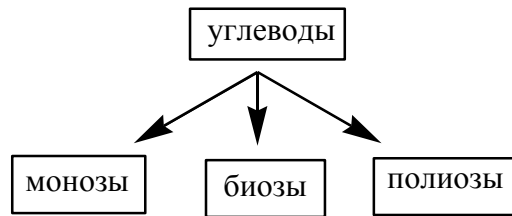
Применение аминокислот

Аминокислоты играют исключительную роль в жизнедеятельности живого организма, так как они входят в состав белков. При попадании в желудочно-кишечный тракт белки пищи под действием ферментов распадаются на составляющие их аминокислоты, которые затем используются организмом для построения собственных белков тканей, кожи и т.д. Отдельные аминокислоты используются в разнообразных синтезах, в аналитической химии, в пищевой промышленности в качестве вкусовых добавок, например, моновалентная соль глутаминовой кислоты имеет вкус и запах куриного бульона.

Углеводы. Моносахариды. Олигосахариды. Полисахариды.

Углеводы (сахара) – органические соединения, имеющие сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, где $x, y \geq 3$.

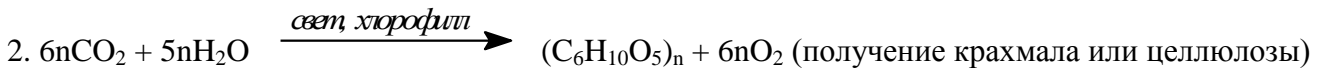
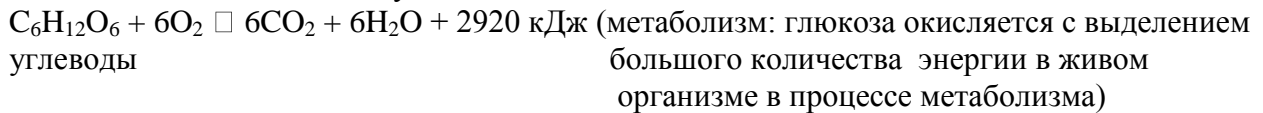
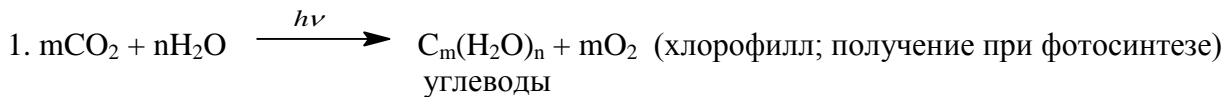
Классификация:



моносахариды дисахариды полисахариды

Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Олиго- и полисахариды расщепляются при кислотном гидролизе до моносахаридов. Общеизвестные представители: глюкоза (виноградный сахар) $C_6H_{12}O_6$, сахароза (тростниковый, свекловичный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$, крахмал и целлюлоза $[C_6H_{10}O_5]_n$.

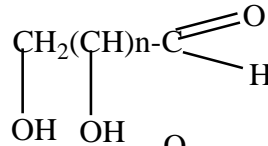
Способы получения



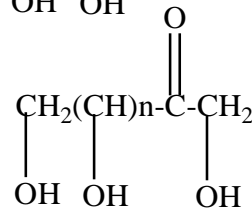
Моносахариды

Классификация:

Альдозы (полиоксиальдегиды)



Кетозы (полиоксикетоны)

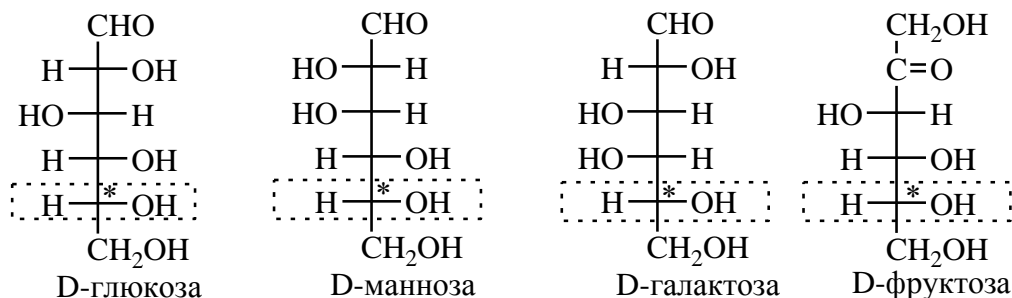


$n=3-5$

По числу атомов углерода альдозы и кетозы делятся на триозы (три атома углерода), тетрозы (четыре атома углерода), пентозы (пять атомов углерода), гексозы (шесть атомов углерода) и гептозы (семь атомов углерода). К углеводам относятся пентозы, гексозы и гептозы. Альдозы, имеющие пять атомов углерода, называются альдопентозами, шесть атомов углерода – альдогексозами, семь атомов углерода – альдогептозами. Кетозы, соответственно могут быть кетопентозами, кетогексозами и кетогептозами. В природе наиболее распространены гексозы, далее следуют пентозы и гептозы.

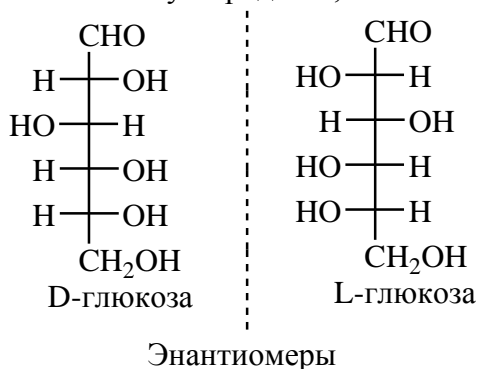
Монозы существуют в двух формах – линейной (или оксоформе) и циклической, для описания их строения используют проекции Фишера (для линейной формы) и проекции Хеурса (для циклической формы). Все монозы в кристаллическом состоянии имеют циклическое строение (α - или β -). При растворении в воде циклический полуацеталь разрушается, превращаясь в линейную (оксо-) форму.

Линейные формы моноз

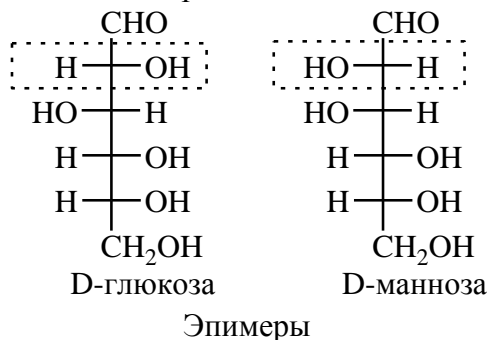


* асимметрический атом углерода по конфигурации которого определяют принадлежность к D- или L-рядам.

Описывают D и L – ряды моноз. Принадлежность к ряду определяют, сравнивая конфигурацию у последнего асимметрического атома (C₅) с D- и L – глицериновыми альдегидами. Четыре асимметрических атома углерода C*, 2⁴=16 стереоизомеров, 8 D,L пар.



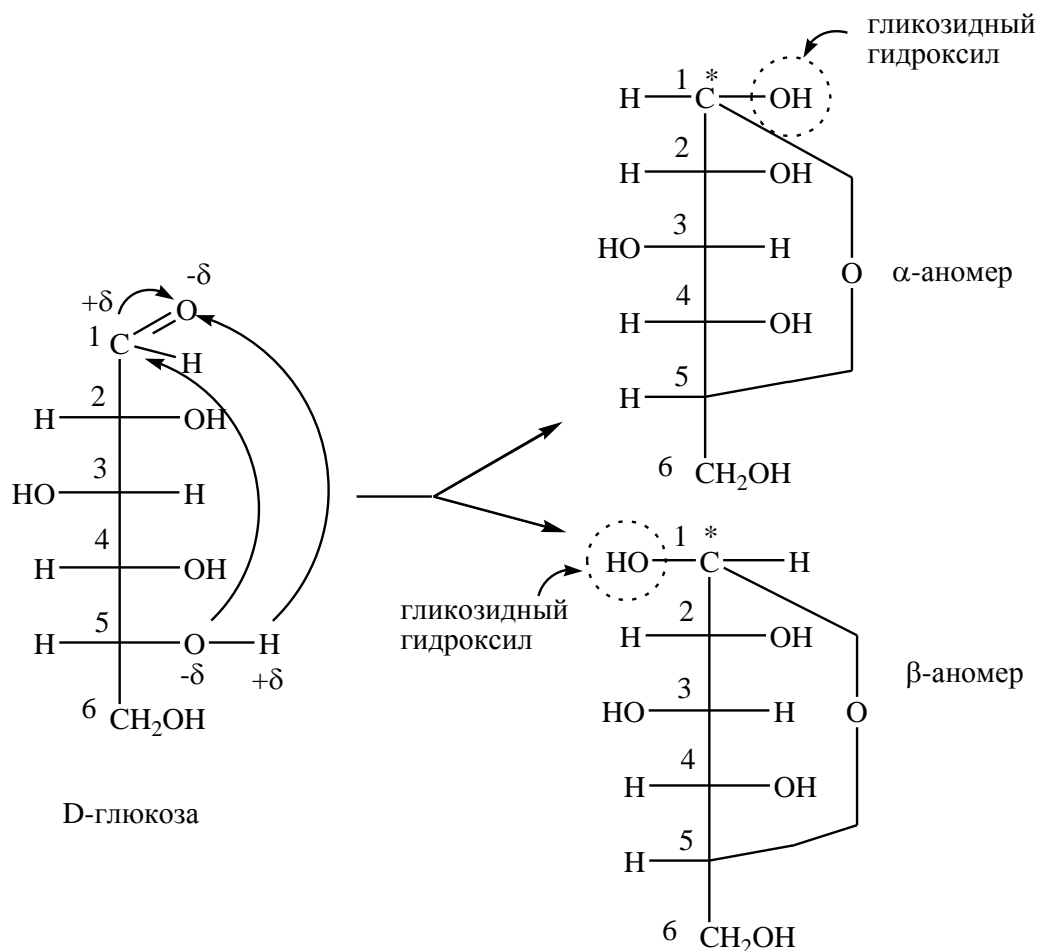
Диастереомеры, способные к взаимному превращению, называются эпимерами. Эпимеры отличаются по конфигурации у второго асимметричного атома углерода, следовательно D-глюкоза и D-манноза – эпимеры.



Циклические формы альдогексоз

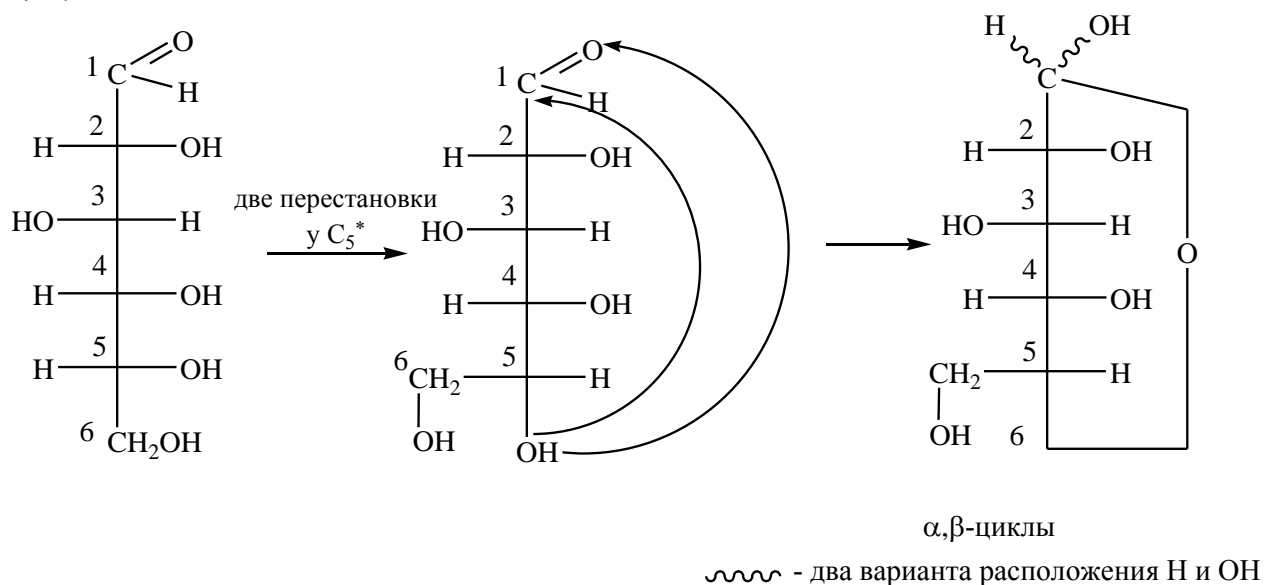
Полиоксиальдегиды (полиоксикетоны), содержащие пять, шесть и семь атомов углерода способны к внутримолекулярной циклизации. Циклизация происходит за счет взаимодействия карбонильной и одной из доступных для циклизации гидроксильных групп, при этом получаются пяти-, шести- и семичленные циклические полуацетали.

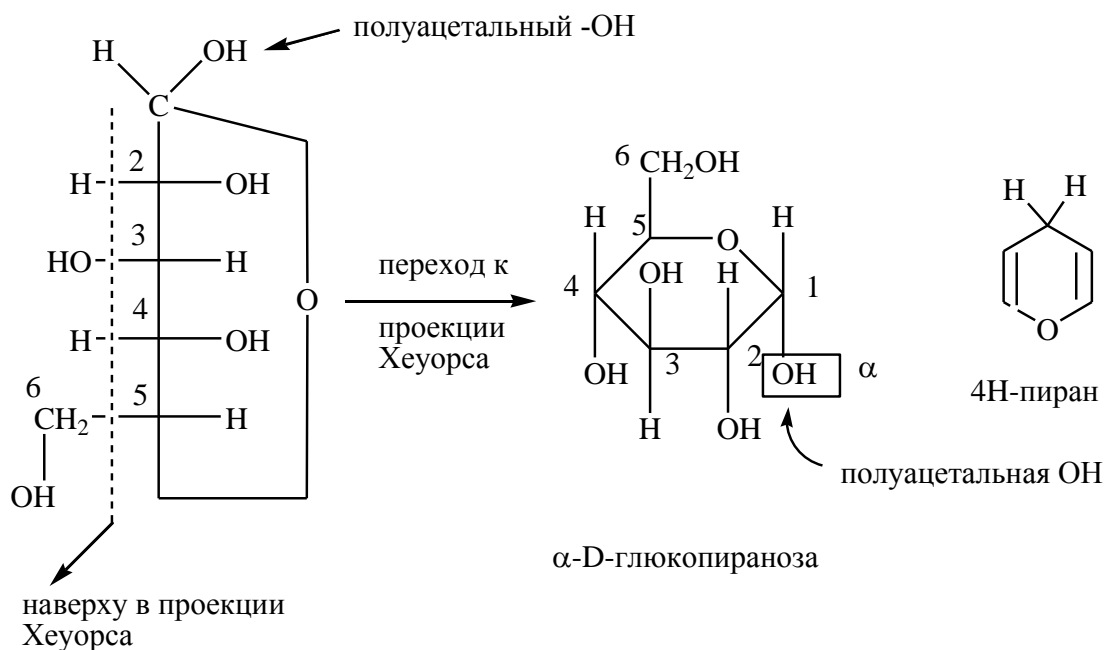
Рассмотрим, как происходит циклизация исходя из проекций Фишера. Напоминаем, что карбонильная группа плоская, следовательно возможны два варианта атаки гидроксильной группы и образование двух соединений.



В образовавшихся циклических формах (α - и β -) атом углерода C_1 становится асимметрическим атомом углерода, следовательно при наличии пяти C^* существует $2^5=32$ циклические формы альдогексоз D- и L – рядов. α и β - Формы моноз, принадлежащие к одному ряду, являются диастереомерами и имеет собственное название - *аномеры*.

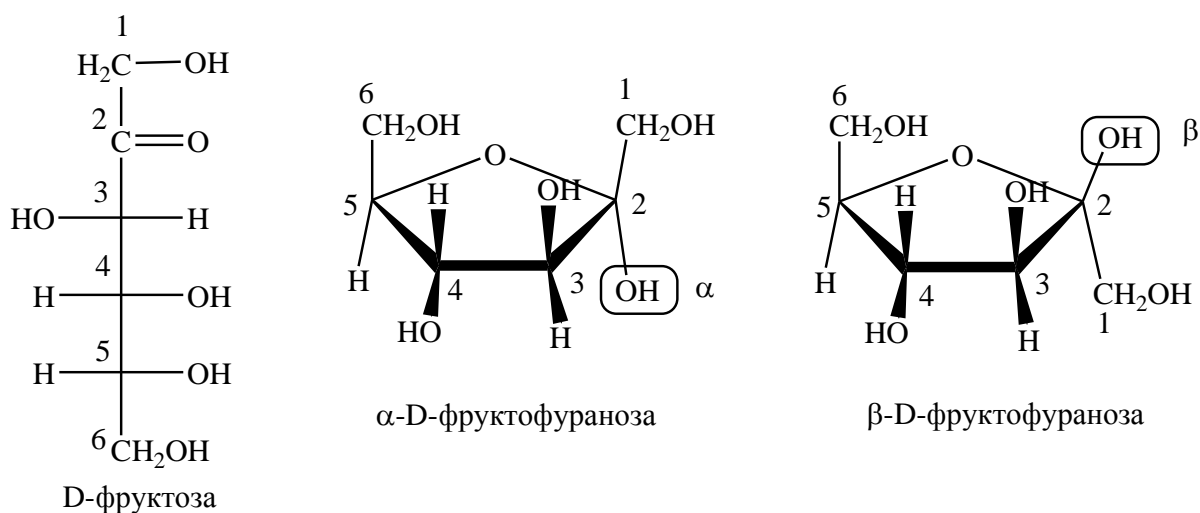
Для того чтобы перейти от изображения циклической формы в виде проекции Фишера к более современному изображению в виде *проекций Хеурса*, необходимо выполнить следующее преобразование: сделать у C_5^* две перестановки так, чтобы гидроксильная группа была внизу, конфигурация этого асимметрического атома углерода сохраняется; далее образуем α - и β -циклы.





Проекция Хеуорса изображают в виде пиранозного кольца, нумерую атомы как показано на схеме: заместители располагаются на вертикалях при этом те заместители, которые располагаются слева на проекции Фишера находятся наверху в проекции Хеуорса. В α -аномере цикла гликозидный (полуацетальный) гидроксил расположен под циклом, в β -аномере – над циклом. Шестичленный кислородосодержащий цикл называется пираном, отсюда название α - и β -форм – пиранозы. Название α - и β -аномеров для D-глюкозы - α -D-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза соответственно; для D-маннозы - α -D- и β -D-маннопиранозы и для D-галактозы - α -D и β -D-галактопиранозы.

Кроме шестичленного возможно образование пятичленного – фуранозного цикла (фуран – пятичленный кислородосодержащий цикл). При этом в циклизации участвует гидроксил при C*-4.

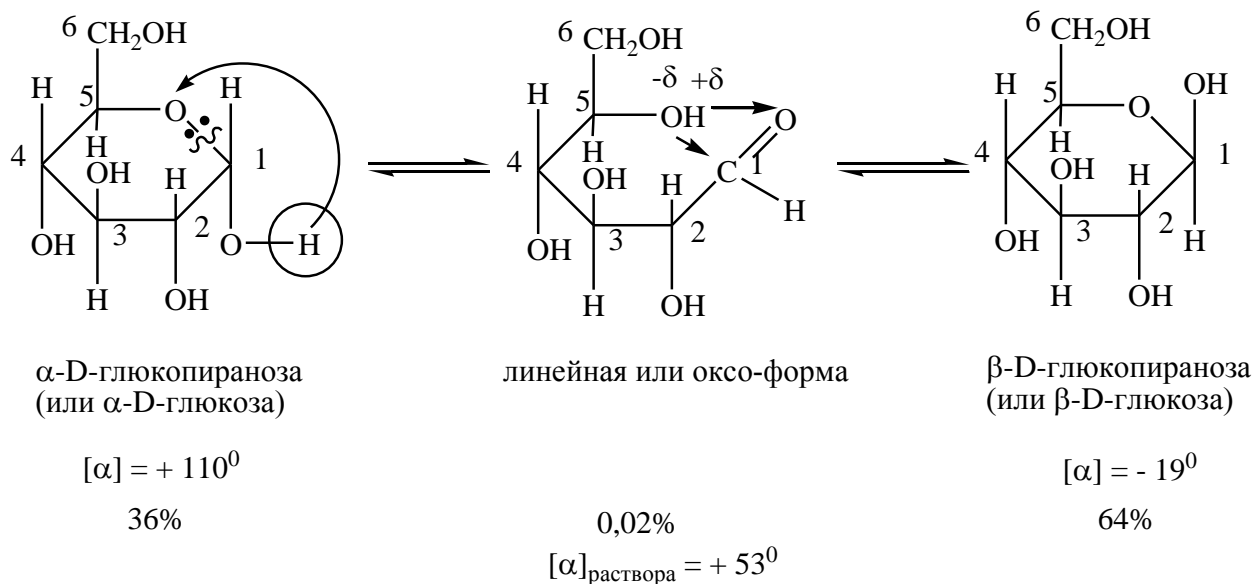


Цикло-цепная таутомерия моноз

Все монозы в кристаллическом состоянии имеют циклическое строение (α - или β -). При растворении в воде циклический полуацеталь разрушается, превращаясь в линейную форму. Линейная форма, в свою очередь циклизуется, образуя α и β – циклы. Линейная форма и обе циклические взаимно превращаются и находятся в состоянии динамического равновесия, то

есть являются таутомерами, отсюда термин – *цикло-цепная таутомерия* (или *аномеризация* – превращение α - или β -аномера через линейную (оксо) форму).

Внешним проявлением этого процесса является *мутаротация* – изменение удельного угла вращения моноз (и восстанавливающих биоз) до постоянного в водных растворах.



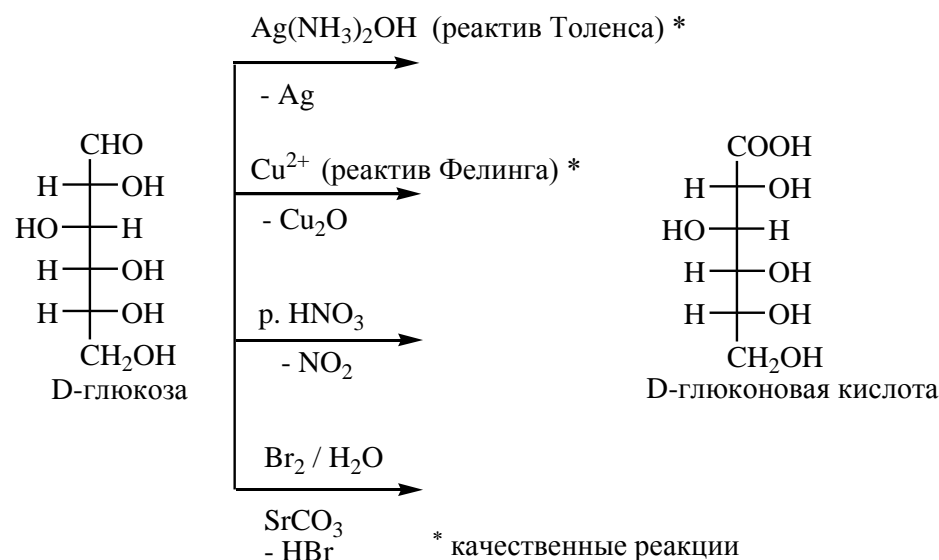
Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием в молекуле функциональных групп трех видов (карбонила, спиртовых гидроксидов и гликозидного (полуацетального) гидроксидов). Для химических свойств моноз характерны две группы реакций – по оксо-форме (те, которые связаны с превращениями карбонила) и циклическим формам (те, которые связаны с реакциями гидроксильных групп).

I. Реакции по оксо-форме (линейная форма) моноз

Эти реакции проходят в полярных растворителях (часто в водных растворах) с обязательным участием карбонильной группы.

Окисление

а)

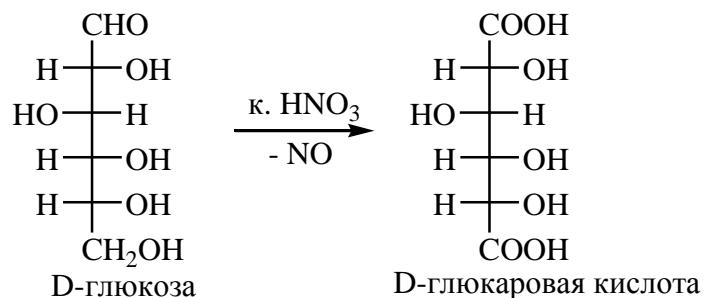


При окислении моноз с помощью выше приведенных реагентов происходит окисление только карбонильной группы и образуется ряд гликоновых (оновных, альдольных) кислот.

из D-маннозы → D-манноновая кислота

из D-галактозы → D-галактоновая кислота

б) Окисление с помощью конц. HNO_3 .



При использовании концентрированной HNO_3 , кроме карбонильной группы, окисляется концевая $\text{CH}_2\text{-OH}$ группа и образуется ряд гликоаровых (аровых, альдаровых, сахарных) кислот.

из D-маннозы → D-маннаровая кислота

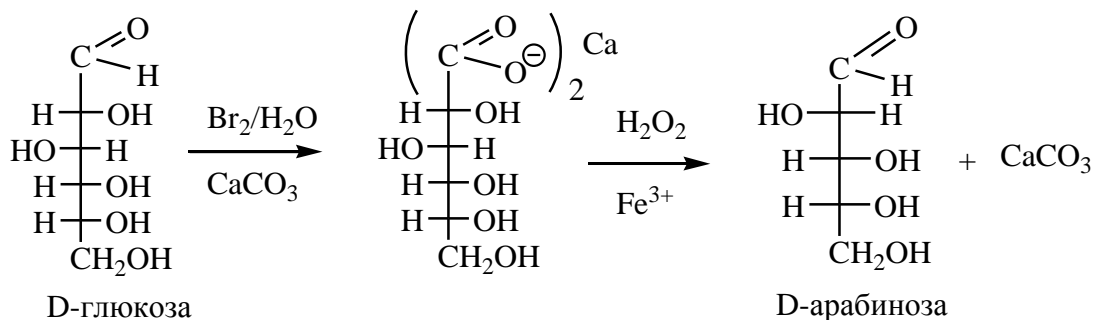
из D-галактозы → D-галактаровая кислота



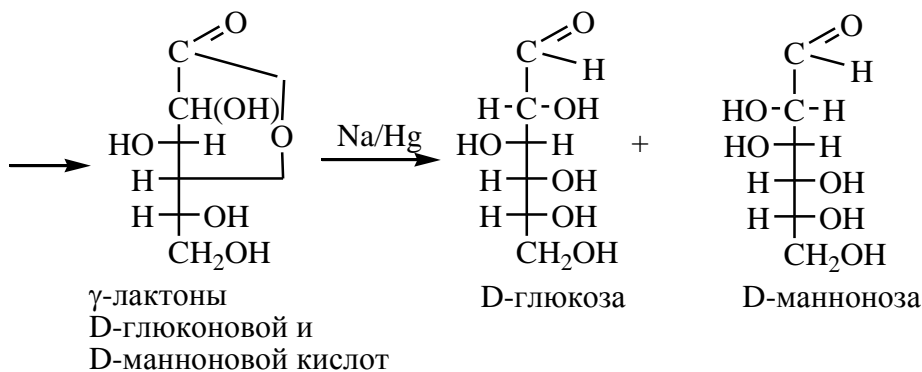
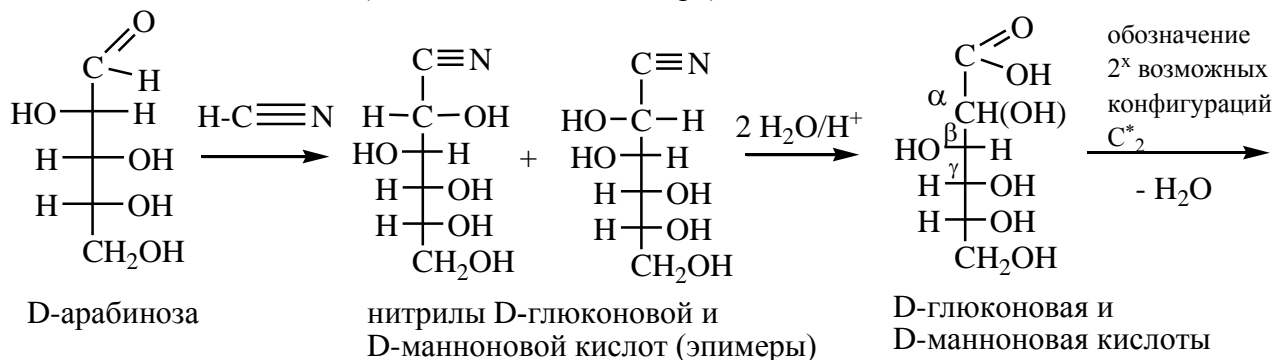
из D-маннозы → D-маннит

из D-галактозы → D-галактит

3. Укорачивания цепи моноз (деградация по Руфффу)

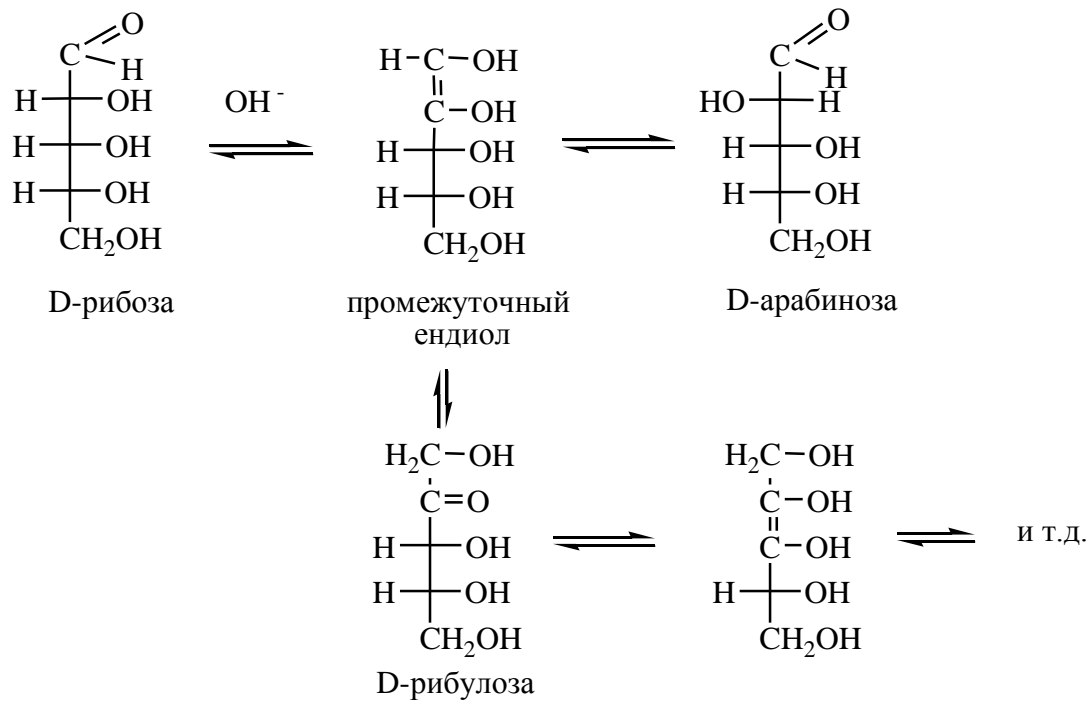


4. Удлинение цепи моноз (синтез Килиани-Фишера)

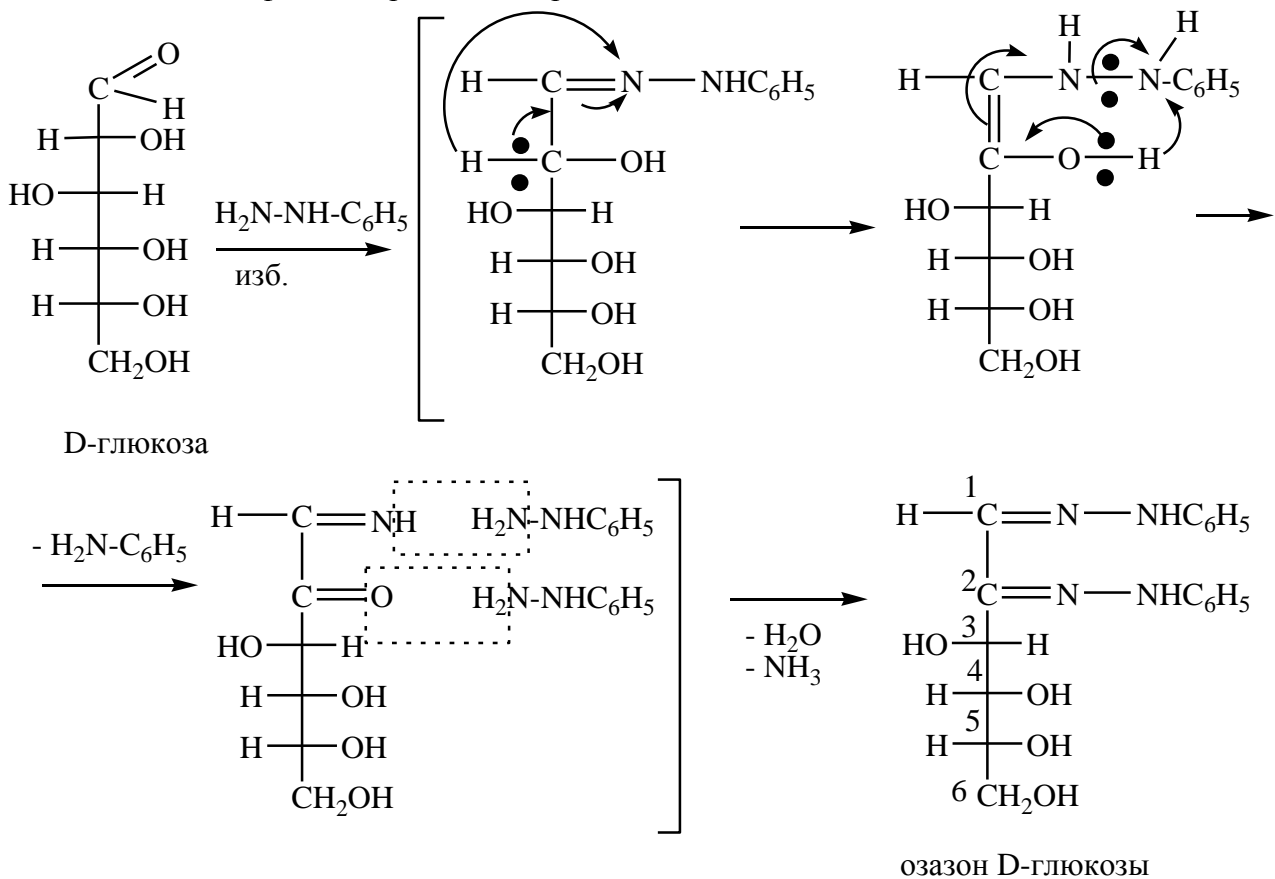


5. Эпимеризация- превращение монозы в ее эпимер.

При стоянии в щелочных растворах моноз образуются смеси эпимеров, при длительном стоянии смеси моноз. Превращение моноз в щелочной среде происходит через образование эндиола.



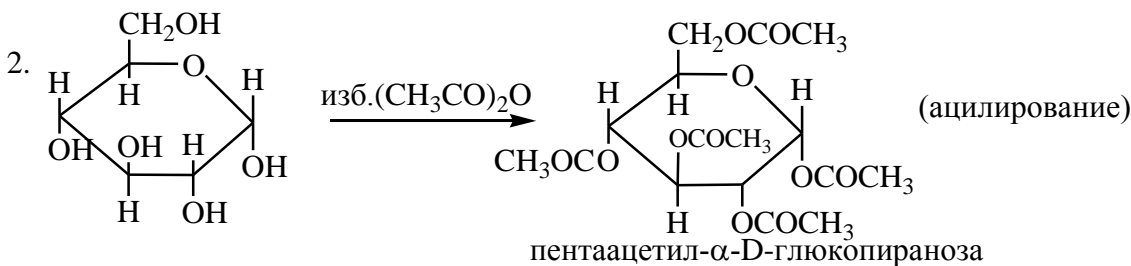
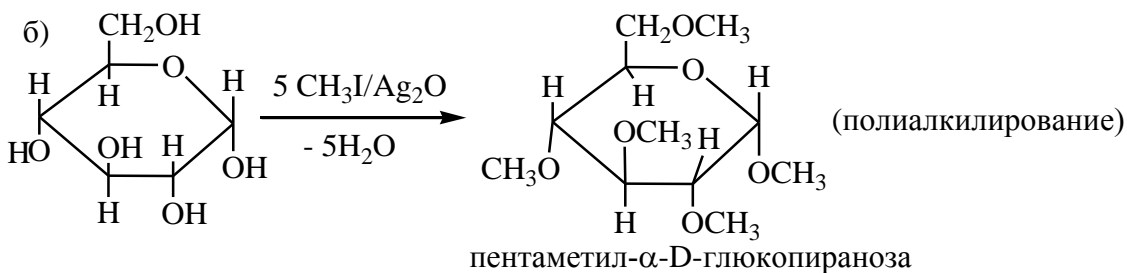
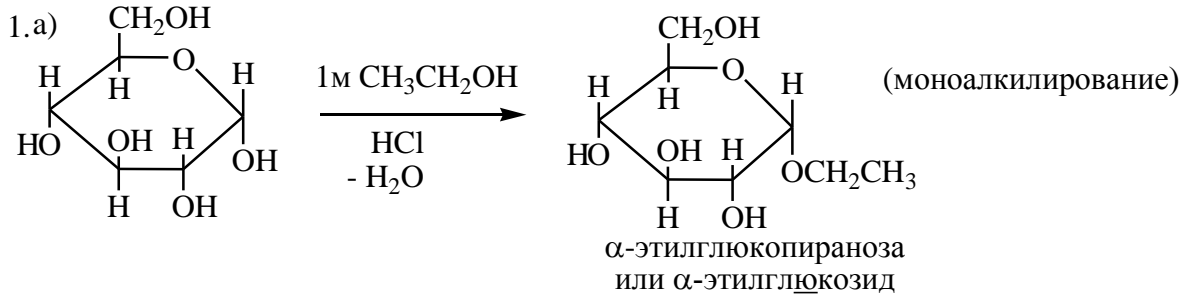
6. Взаимодействие фенилгидразином, образование озаона



D-глюкоза, D-манноза и D-фруктоза образуют один и тот же озон, поскольку в этих соединениях совпадают конфигурации асимметрических атомов C₃, C₄ и C₅.

Озоны используют для идентификации моноз.

Реакции циклической формы



3. Важнейшим свойством моносахаридов является их ферментативное брожение, т.е. распад молекул на осколки под действием различных ферментов. Брожению подвергаются в основном гексозы в присутствии ферментов, выделяемых дрожжевыми грибами, бактериями или плесневыми грибами. В зависимости от природы действующего фермента различают реакции следующих видов:

а) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ (спиртовое брожение);

б) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3-CH(OH)-COOH$ (молочно-кислое брожение);

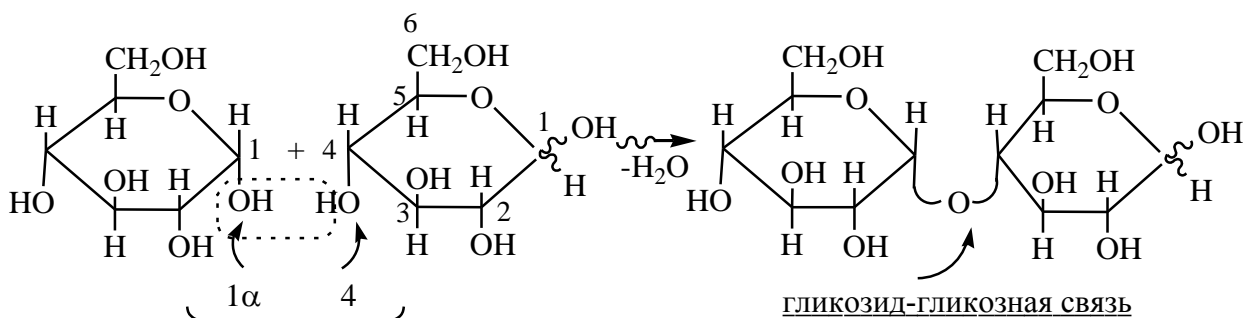
в) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2CO_2 + 2H_2O$ (масляно-кислое брожение);

г) $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH + 2H_2O$ (лимонно-кислое брожение); д)

$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_9OH + CH_3-CO-CH_3 + 5CO_2 + 4H_2$ (ацетон-бутанольное брожение).

Дисахариды

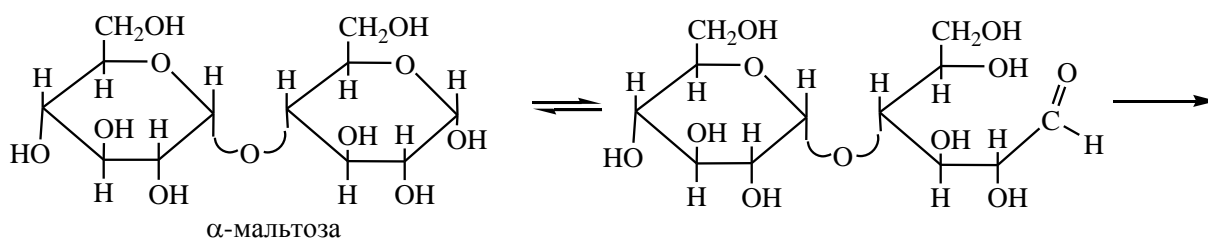
Дисахариды – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой). Отсутствие или наличие гликозидного (полуацетального) гидроксила отражается на свойствах дисахаридов. Биозы делятся на две группы: *восстанавливающие* и *невосстанавливающие* биозы. Восстанавливающие биозы способны проявлять свойства восстановителей и при взаимодействии с аммиачным раствором серебра окисляться до соответствующих кислот, содержат в своей структуре гликозидный гидроксил, связь между монозами – *гликозид-гликозная*. Схема образования *восстанавливающих* биоз на примере мальтозы:



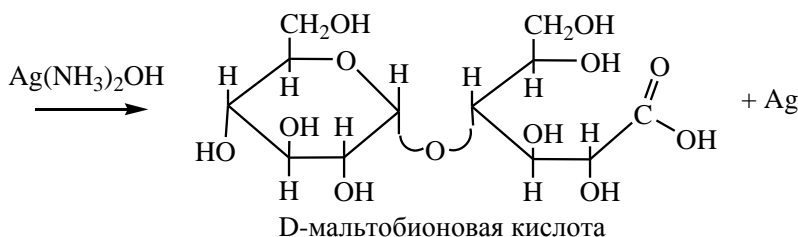
гликозидный и 4-гликозный гидроксилы,
участвующие в образовании связи

мальтоза

Восстанавливающие свойства мальтозы проявляются при окислении $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$, реактивами Толенса и Фелинга, при этом образуется мальтобионовая кислота (ряд бионовых кислот).

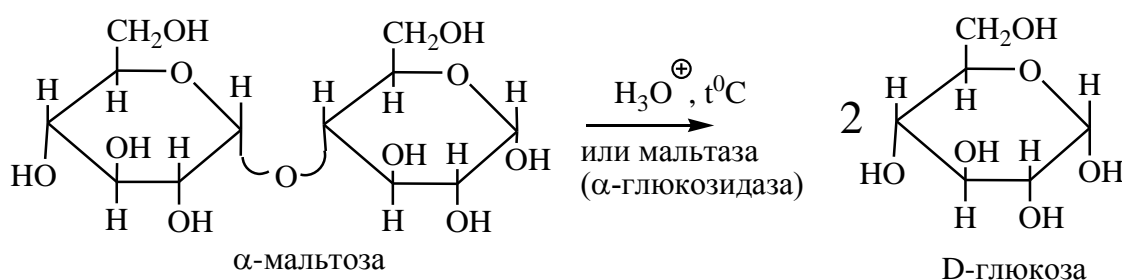


α-мальтоза



D-мальтобионовая кислота

Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:

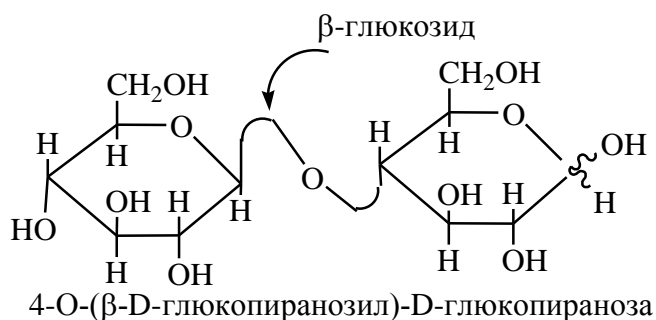


α-мальтоза

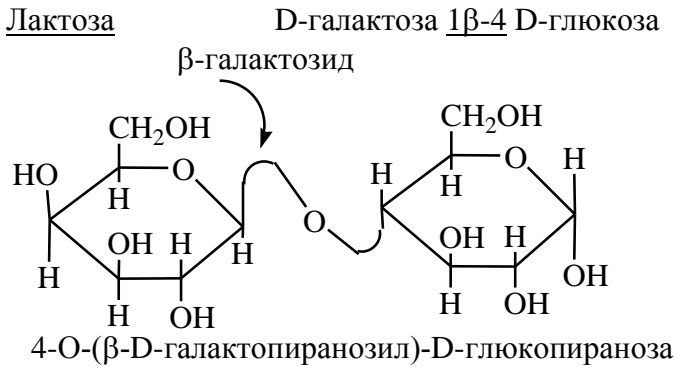
D-глюкоза

Целлобиоза

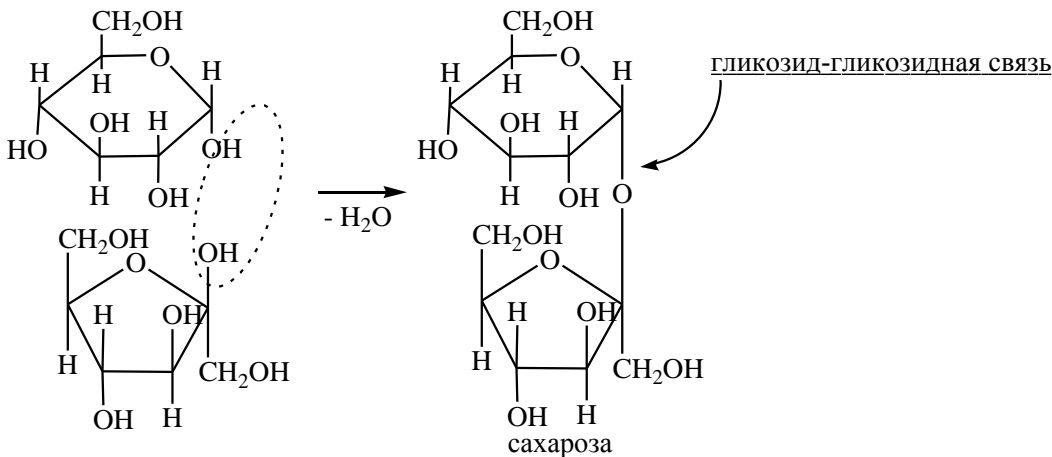
D-глюкоза 1β-4 D-глюкоза



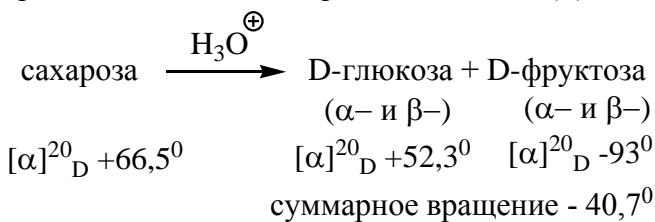
4-O-(β-D-глюкопиранозил)-D-глюкопираноза



Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар). Молекула сахарозы состоит из остатков α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных (гликозидных) гидроксильных групп. Биозы этого типа не проявляют восстанавливающих свойств, так как не содержат в своей структуре гликозидного гидроксильного остатка, связь между моноамидами – гликозид-гликозидная. Подобные дисахариды называют *невосстанавливающими*, т.е. не способными окисляться. Схема образования сахарозы:



Инверсия сахарозы. При кислотном гидролизе (+)сахарозы или при действии инвертазы образуются равные количества D(+)-глюкозы и D(-)-фруктозы. Гидролиз сопровождается изменением знака удельного угла вращения $[\alpha]$ с положительного на отрицательный, поэтому процесс называют инверсией, а смесь D(+)-глюкозы и D(-)-фруктозы – инвертным сахаром.

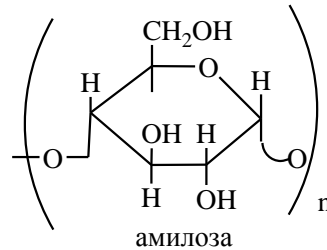


Полисахариды (полиозы)

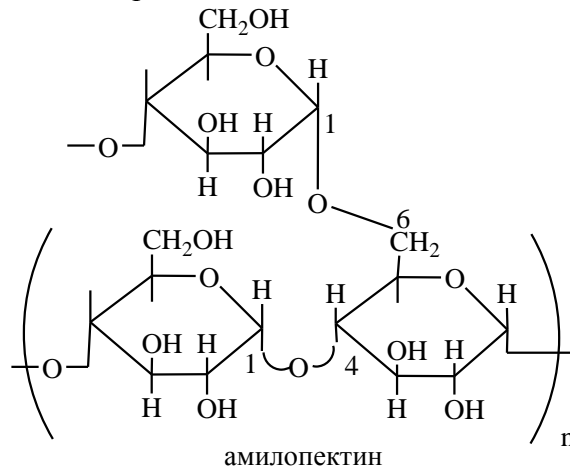
Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. Основные представители: *крахмал* и *целлюлоза*, которые построены из остатков одного моносахарида – D-глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, но различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения. Крахмал состоит из остатков α -D-глюкозы, а целлюлоза – из β -D-глюкозы.

Крахмал – это резервный полисахарид растений, накапливается в виде зерен в клетках семян, луковиц, листьев, стеблей, представляет собой белое аморфное вещество, нерастворимое в холодной воде. Крахмал – это смесь *амилозы* и *амилопектина*, которые построены из остатков α -D-глюкопиранозы.

Амилоза – линейный полисахарид, связь между остатками D-глюкозы 1 α -4. Форма цепи – спиралевидная, один виток спирали содержит 6 остатков D-глюкозы. Содержание амилозы в крахмале – 15-25%.



Амилопектин – разветвленный полисахарид, связи между остатками D-глюкозы – 1 α -4 и 1 α -6. Содержание амилопектина в крахмале 75-85%.



Характеристика химических свойств

1. Образование простых и сложных эфиров (аналогично биозам).

2. Качественная реакция – окрашивание при добавлении йода: для амилозы – в синий цвет, для амилопектина – в красный цвет. При взаимодействии амилозы с йодом в водном растворе молекулы йода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое соединение включения – клатраты.

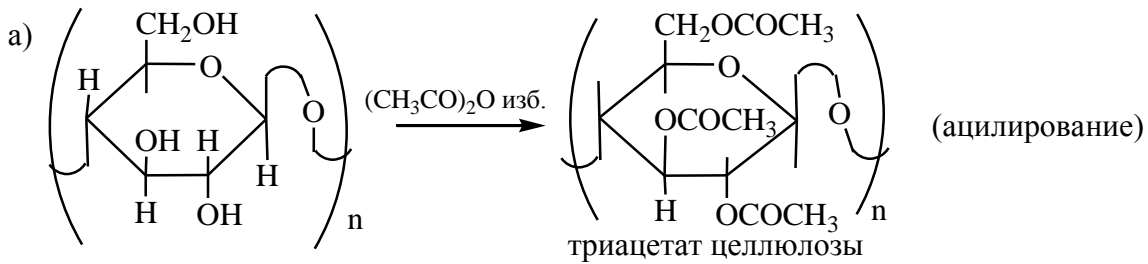
3. Кислый гидролиз крахмала: крахмал → декстрины → мальтоза → α -D-глюкоза.

Целлюлоза. Структурный полисахарид растений построен из остатков β -D-глюкопиранозы, характер соединения 1 β -4. Содержание целлюлозы, например, в хлопчатнике – 90-99%, в листовых породах – 40-50%. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенки растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги. Полисахаридные цепи целлюлозы вытянуты и уложены пучками и удерживаются с помощью водородных связей. Цепи целлюлозы имеют линейное строение.

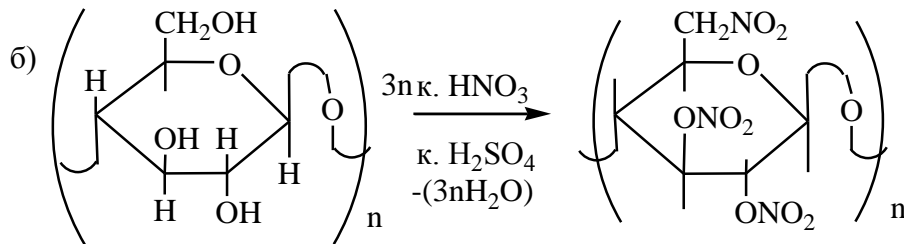
Характеристика химических свойств

1. Кислый гидролиз (осахаривание): целлюлоза → целлобиоза → β -D-глюкоза.

2. Образование сложных эфиров



Из растворов ацетата целлюлозы в ацетоне изготавливают ацетатное волокно. Пластифицированный ацетат целлюлозы, а также ацето-бутират целлюлозы (смешанный эфир целлюлозы с уксусной и масляной кислотами) применяется в производстве пластических масс.



тринитрат целлюлозы (нитроцеллюлоза)

Нитроцеллюлоза взрывоопасна, составляет основу бездымного пороха. Пироксилин – смесь ди- и тринитратов целлюлозы, используют для изготовления целлулоида, коллодия, фотопленок, лаков.