

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



**А.О. Сыровая, Л.Г. Шаповал, В.Н. Петюнина, В.А. Макаров,
С.В. Андреева, Е.Р. Грабовецкая, С.А. Наконечная**

ПРОПЕДЕВТИКА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие для слушателей
подготовительных курсов ХНМУ

- теоретические основы
- типовые задания для самостоятельной работы
- тестовые задания для самоподготовки
- ответы на тестовые задания

ХАРЬКОВ – 2014

УДК 577:1(075.8)
ББК 28.072 я 7
С 95

Авторский коллектив:

А.О. Сыровая, Л.Г. Шаповал, В.Н. Петюнина, В.А. Макаров, С.В. Андреева,
Е.Р. Грабовецкая, С.А. Наконечная

Рецензенты:

Профессор каф. биохимии ХНУ имени В.Н. Каразина, д.мед.н. Давыдов В.В.
Доцент каф. клин. биохимии, суд.-мед. токсикологии и фармации ХМАПО,
к.фарм.н. Чубенко А.В.

Утверждено Ученым советом ХНМУ
Протокол № 11 от 26.12. 2013

С 95 Пропедевтика биоорганической химии: учеб. пособие для слушателей
подготовительных курсов ХНМУ; под ред. проф. А.О. Сыровой. – Х.: ТОВ
«Щедра садиба плюс». – 2014. – 120 с.

ISBN

В пособии изложены основные положения курса химии средней школы, предусмотренные типовой программой на базе основной школы для поступающих в высшие медицинские учебные заведения Украины: общетеоретические положения в органической химии, химия кислородсодержащих и азотсодержащих соединений; рассмотрены основные вопросы, необходимые для подготовки к внешнему независимому тестированию. Пособие разработано преподавателями кафедры медицинской и биоорганической химии ХНМУ, опираясь на основные положения курса химии в Высшей школе и интерпретируя учебный материал так, чтобы данные знания облегчили будущим студентам первого курса ХНМУ усвоение дисциплины «Биоорганическая химия».

Для слушателей подготовительных курсов ХНМУ.

ISBN

УДК 577:1(075.8)
ББК 28.072 я 7

©Харьковский национальный
медицинский университет, 2014

© Сыровая А.О., Шаповал Л.Г.,
Петюнина В.Н., Макаров В.А.,
Андреева С.А., Грабовецкая Е.Р.,
Наконечная С.А., 2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
РАЗДЕЛ I	
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА	8
ГЛАВА 1. ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	9
1.1. Основные положения теории строения органических соединений.....	9
1.2. Классификация органических соединений.	9
1.3. Номенклатура органических соединений.....	11
1.4. Изомерия органических соединений.....	13
1.5. Электронная природа химических связей.....	15
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	18
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	19
ГЛАВА 2. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	20
2.1. Строение и свойства предельных углеводородов (<i>алканов</i>).	20
2.2. Особенности строения и химические свойства циклических углеводородов.	24
2.3. Строение и химические свойства этиленовых углеводородов.....	25
2.4. Строение и химические свойства ацетиленовых углеводородов.....	29
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	32
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	33
ГЛАВА 3. СОПРЯЖЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ	34
3.1. Строение и химические свойства диеновых углеводородов.....	34
3.2. Особый характер связи и химического поведения ароматических углеводородов.	36
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	40
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	41
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	42
4.1. Взаимное влияние атомов. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.	42
4.2. Реакционная способность органических молекул.....	44
4.3. Природные источники углеводородов.	45

4.3.1. Нефть.	45
4.3.2. Природный и попутный газы.	45
4.3.3. Уголь, кокс.	46
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	47
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	47
РАЗДЕЛ II	
ОКСИГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	49
ГЛАВА 5. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ.....	50
5.1. Особенности строения и химического поведения одно- и многоатомных спиртов.	50
5.2. Спиртовые производные ароматических углеводородов, сходства и различия со спиртами в строении и химическом поведении.....	54
5.3. Особенности строения и химического поведения альдегидов.	57
5.4. Особенности строения и химического поведения кетонов.	63
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	67
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	68
ГЛАВА 6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЖИРЫ.	70
6.1. Карбоновые кислоты.	70
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ...	77
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ:	78
6.2. Сложные эфиры. Жиры. Мыла.	80
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	84
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	85
ГЛАВА 7. УГЛЕВОДЫ.....	87
7.1. Строение и химические свойства моносахаридов. Глюкоза и фруктоза.	87
7.2. Особенности строения и свойств полисахаридов. Крахмал. Целлюлоза.	92
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ .	96
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	96
РАЗДЕЛ III	
НИТРОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	98
ГЛАВА 8. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.	99
8.1. Строение и свойства аминов.	99

8.2. Понятие об аминокислотах как составных компонентах белков.....	102
8.3. Структура полипептидной цепи белков.	106
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ	109
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	110
ГЛАВА 9. ГЕТЕРОЦИКЛЫ.....	111
9.1. Гетероциклические соединения на примере пиррола и пиридина. .	111
9.2. Структура пуриновых и пиримидиновых оснований.....	114
9.3. Нуклеотиды. Схема их образования.	115
9.4. Нуклеиновые кислоты.....	116
ГОТОВИМСЯ К НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ	117
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	118
ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ, РЕКОМЕНДОВАННЫМ ПРИ ПОДГОТОВКЕ	
К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АМФ - аденозинмонофосфат

АДФ - аденозиндифосфат

АТФ - аденозинтрифосфат

атм – атмосфера

г – грамм

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии

кг – килограмм

л – литр

м³ – метр кубический

н-гексан – гексан нормального строения

нм – нанометры

н.у. – нормальные условия

РНК – рибонуклеиновая кислота

α – альфа

β – бета

γ – гамма

ε – эпсилон

kat – катализатор

h ν – световое облучение

p – давление

R – углеводородный радикал

t – температура

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время существует несоответствие между учебной программой по медицинской химии для медицинских ВУЗ-ов и количеством часов, предусмотренных на ее реализацию. В результате, для подготовки к занятиям по существующим учебникам студент должен усваивать большой объем нового для себя материала.

Пропедевтика (от древне-греческого – предварительно обучаю) — введение в какую-либо науку, сокращенное систематическое изложение материала в элементарной форме, предварительный, вводный курс, предшествующий более глубокому изучению предмета.

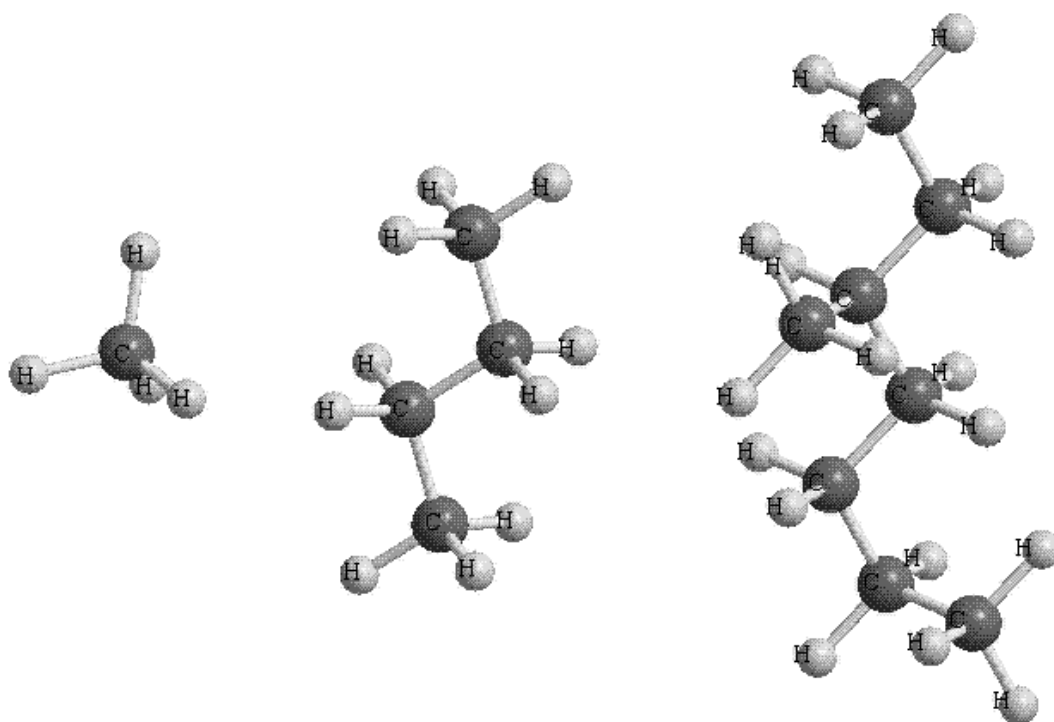
Авторы предлагаемого пособия за счет тщательного отбора материала уместили его в научно–обоснованный педагогикой высшей школы объем текста, реализовав при этом конечную цель курса – формирование знаний основных свойств органических соединений, которые затем пригодятся для изучения процессов, протекающих в живых организмах. Решающую роль в отборе материала для пособия сыграл многолетний опыт преподавания химических дисциплин в медицинском ВУЗ-е.

Авторы стремились к системному изложению курса на основе единых теоретических представлений химии органических соединений. Изложению основных положений теории строения и реакционной способности органических соединений, химии углеводов посвящен первый раздел – «Общетеоретические основы органической химии». Во втором «Оксигенсодержащие органические соединения» и третьем «Нитрогенсодержащие органические соединения» разделах рассматриваются вопросы нахождения в природе, химического строения, свойств и получения, а также применения данных органических молекул.

Наше учебное пособие не заменяет классические учебники, а позволяет в простой и доступной форме слушателям подготовительных курсов овладеть материалом, необходимым впоследствии для изучения «Биоорганической химии» первокурсниками ХНМУ.

РАЗДЕЛ I.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА



ГЛАВА 1. ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Основные положения теории строения органических соединений.

Основные положения теории химического строения органических соединений, предложенные русским учёным А.М. Бутлеровым, заключаются в следующем:

1) атомы в молекулах соединены между собой в определённом порядке химическими связями согласно их валентности; углерод во всех органических соединениях четырёхвалентен;

2) свойства вещества определяются не только качественным составом, но и его строением, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;

3) строение молекул может быть установлено на основе изучения их химических свойств.

1.2. Классификация органических соединений.

Для классификации органических соединений по типам в молекуле принято выделять *углеродный скелет* и *функциональные группы*.

Углеродный скелет представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональные группы представляют собой атомы других элементов (кроме водорода) или группы атомов, связанные с атомом углерода.

В зависимости от углеродного скелета органические соединения разделяют на *ациклические* и *циклические*.

Ациклические соединения – соединения с открытой (незамкнутой) цепью; они могут быть *насыщенными* (алканы и их производные) и *ненасыщенными* (алкены, алкодиены, алкины и их производные).

Циклические соединения – соединения с замкнутой цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают *карбоциклические* и *гетероциклические* соединения.

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и делятся на две группы: *алифатические* и *ароматические* соединения.

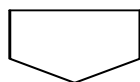
Простейшим представителем насыщенных алициклических углеводородов (циклоалканов) является циклопропан, содержащий трёхчленный цикл.



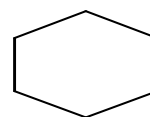
циклопропан



циклобутан

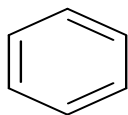


циклопентан

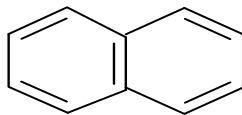


циклогексан

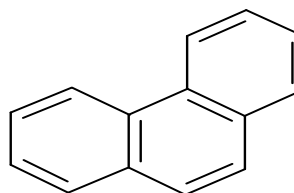
Родоначальником ароматических углеводородов (аренов) является бензол. Нафталин и фенантрен относятся к полициклическим аренам, они содержат бензольные кольца, имеющие сопряжённые связи (конденсированные арены).



бензол



нафталин

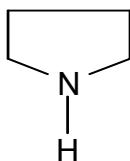


фенантрен

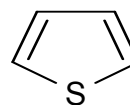
Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов – гетероатомов – кислород, азот, серу.



этиленоксид



пирролидин



тиофен

Функциональная группа – признак, по которому соединения относят к тому или иному классу:

- F, -Cl, -Br, -Iгалогенопроизводные
- OH.....спирты, фенолы
- COH.....альдегиды, кетоны
- COOH.....карбоновые кислоты
- NH₂амины
- NO₂нитросоединения
- SO₃Hсульфоокислоты
- CONH₂амиды

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют полифункциональными. Соединения, имеющие одинаковые функциональные группы, но различающиеся числом атомов углерода, обладают весьма похожими химическими свойствами. Гомологи – это соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH₂. Совокупность всех гомологов образует гомологический ряд.

1.3. Номенклатура органических соединений.

Любая органическая молекула должна иметь своё название. В настоящее время используются три основных типа номенклатуры органических соединений: *тривиальная*, *рациональная* и *систематическая* (международная).

Согласно *тривиальной* номенклатуре органические соединения называют в соответствии с исторической традицией, т.е. тем именем, которое было дано первооткрывателем этого вещества. В соответствии с *рациональной* номенклатурой за основу названия вещества, принадлежащего к тому или

иному классу органических соединений, берётся название простейшего представителя данного класса.

Наиболее универсальной является *международная* номенклатура ИЮПАК (IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии). В соответствии с ней каждому органическому соединению вне зависимости от сложности его строения соответствует только одно название, создаваемое по строго определённым правилам.

Чтобы создать название органического соединения по международной номенклатуре, следует:

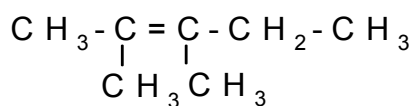
- выбрать основную углеродную цепь. Основной считается цепь, включающая в себя все кратные (двойные и тройные) связи, а также атом углерода, несущий старшую функциональную группу (определяющий принадлежность соединения к тому или иному классу органических соединений). При прочих равных условиях основной считается наиболее длинная углеродная цепь.
- пронумеровать основную цепь, начиная с того конца, ближе к которому находятся кратные связи (или старшая функциональная группа). При отсутствии кратных связей и функциональных групп нумерация начинается с наиболее разветвленного конца цепи.
- составить химическое название, состоящее из приставки, корня и окончания. *Корень* названия определяет количество атомов углерода в основной цепи и выражается греческим числом.

Принадлежность молекулы к тому или иному классу органических соединений определяется специальными *суффиксами* (-ан, -ен, -ин, -аль, -овая и т.д.), приводимыми в окончании названия, после которых цифрами указывается местонахождение кратной связи или данной функциональной группы в основной цепи. Последним в окончании указывается определитель старшей функциональной группы.

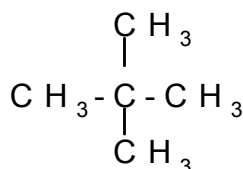
В *приставке* перечисляются заместители (радикалы), присоединённые к основной цепи. Перед названием радикала ставится цифра, соответствующая номеру атома углерода, с которым он соединён. Сначала перечисляются

функциональные группы (в порядке возрастания старшинства), затем углеводородные заместители (в порядке возрастания числа атомов углерода). Если в соединении несколько одинаковых заместителей или кратных связей, то перед соответствующим обозначением ставится умножающий префикс (ди-, три-, тетра- и т.д.). Например:

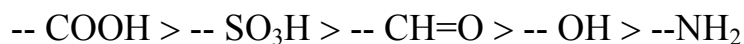
2,3-диметилпентен-2



2,2-диметилпропан



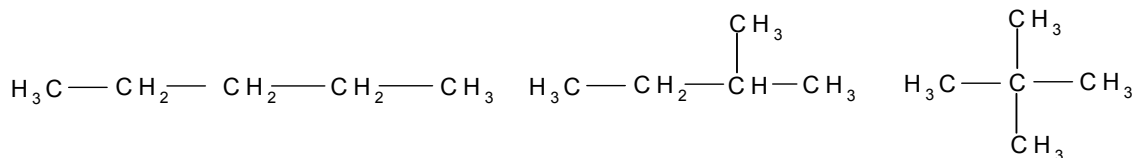
Старшинство групп убывает в следующем порядке:



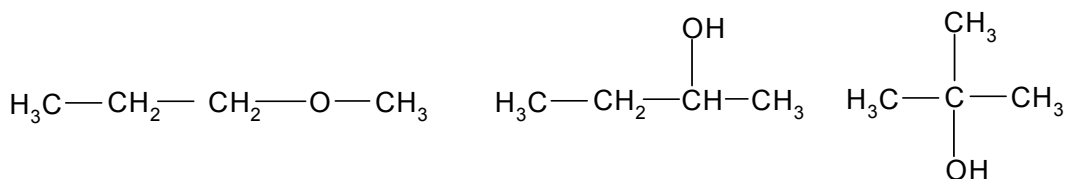
1.4. Изомерия органических соединений.

Изомерами называют соединения одинакового состава и молекулярной массы, отличающиеся по свойствам. Все изомеры делятся на два типа: *структурные* и *пространственные*.

Изомерия углеродного скелета. Наблюдается в том случае, когда два соединения одинакового состава отличаются только порядком соединения атомов углерода в молекуле.



Межклассовая изомерия. Наиболее яркий пример структурной изомерии, при котором два изомера относятся к разным классам органических соединений.



Простой эфир

Первичный спирт

Вторичный спирт

Изомерия положения кратной связи и функциональной группы.

Наблюдается при различном расположении кратных связей и функциональных групп в одинаковом углеродном скелете.

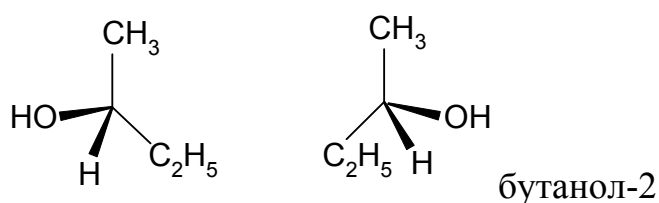


Пространственная изомерия определяется различным относительным расположением групп в пространстве при одинаковой последовательности соединения атомов и подразделяется на *геометрическую* и *оптическую*.

Геометрическая изомерия обычно обусловлена отсутствием свободного вращения вокруг двойной связи. При этом одинаковые заместители могут располагаться по одну (*цис*-) или по разные (*транс*-) стороны плоскости двойной связи.



Оптическая (зеркальная) изомерия наблюдается в том случае, если в молекуле имеется sp^3 -гибридизованный атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями. Такой атом называется асимметрическим. Молекула, содержащая такой атом, несовместима со своим зеркальным отражением, например:

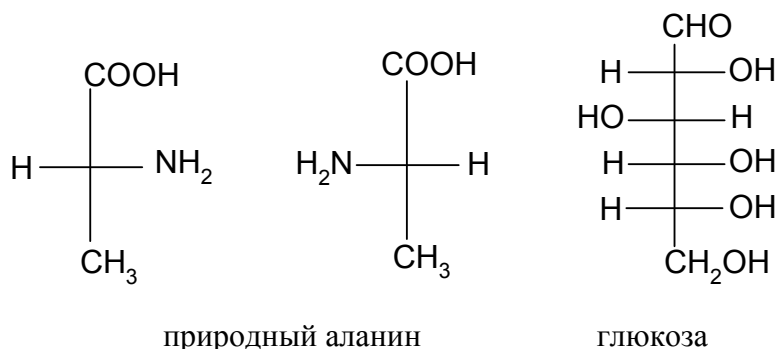


Молекулу и её отражение называют зеркальными (оптическими) изомерами, а вещество – оптически активным. Если через слой такого вещества пропустить луч плоско-поляризованного света, то плоскость поляризации повернётся на определённый угол. Оба зеркальных изомера вращают плоскость поляризации света на одинаковый угол, но в разные стороны.

Явление оптической изомерии крайне важно при изучении свойств биомолекул. Обычно биологически активным является лишь один оптический

изомер. В частности, все аминокислоты организма имеют одинаковую конфигурацию асимметрического атома углерода.

Углеводы, содержащие альдегидную группу, имеют четыре асимметрических атома углерода и шестнадцать оптических изомеров. Только один из этих изомеров со строго определённой конфигурацией асимметрических центров является глюкозой.



1.5. Электронная природа химических связей.

Свойства органических соединений во многом определяются электронным строением атома углерода и природой его химических связей. В возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^3$) атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и, следовательно, может образовать четыре ковалентные связи. При этом все связи в структурах типа CX_4 равноценны. Для объяснения этого явления Л. Полинг ввел понятие «гибридизация» – своеобразное взаимодействие близких по энергии орбиталей с образованием, так называемых гибридных орбиталей с более низкой энергией.

Для атома углерода возможны три различных типа гибридизации.

sp^3 -Гибридизация, при которой взаимодействуют одна s- и три p-орбитали и образуются четыре энергетически равноценные гибридные орбитали, имеющие форму объемных восьмерок с неодинаковыми лопастями (рис. 1). Наибольшее удаление электронов соответствует направлению гибридных орбиталей к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Атомы углерода, не связанные с другими атомами кратными связями,

находятся в sp^3 -гибридном состоянии и орбитали имеют пространственную конфигурацию.

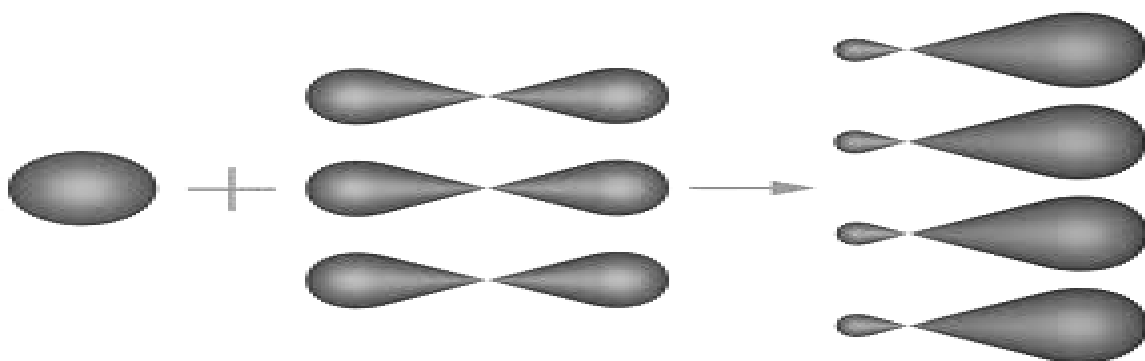


Рисунок 1. Sp^3 -гибридизация атома углерода.

Химические связи в этом случае образуются за счет осевого перекрывания гибридных орбиталей атомами углерода с орбиталями соседних атомов. В результате образуются σ -связи, в которых максимальная электронная плотность находится между ядрами атомов на прямой, соединяющей их. Типичными соединениями, в которых атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии, являются насыщенные углеводороды.

2. sp^2 -Гибридизация, при которой взаимодействуют одна s - и две p -орбитали с образованием трех гибридных орбиталей, оси которых расположены в одной плоскости и направлены из центра треугольника к его вершинам под углом 120° (рис. 2).

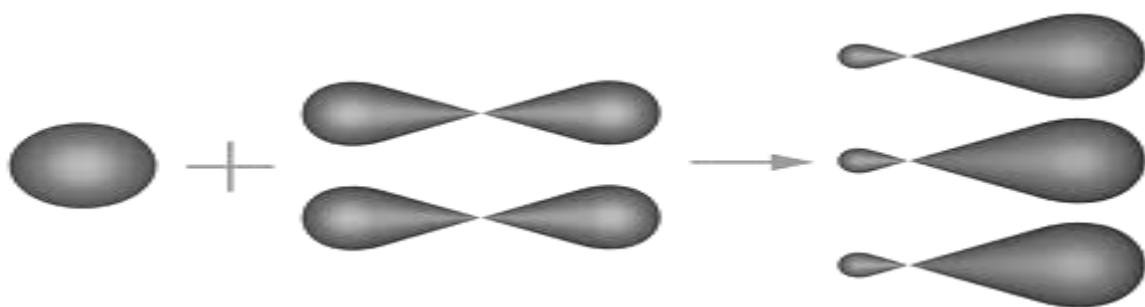


Рисунок 2. Sp^2 -гибридизация атома углерода.

Направление негибридизированной p -орбитали перпендикулярно плоскости, в которой расположены гибридные орбитали. При образовании ковалентных связей между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации

имеют место осевое перекрывание гибридных орбиталей и боковое перекрывание негибридных р-орбиталей. В последнем случае образуется π -связь, электронное облако которой расположено выше и ниже плоскости σ -связей. Типичными соединениями, в которых атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, являются этилен и его гомологи (алкены).

3. sp -Гибридизация, при которой взаимодействуют одна s- и одна р-орбиталь и образуются две гибридные орбитали. Они расположены линейно под углом 180° (рис. 3).

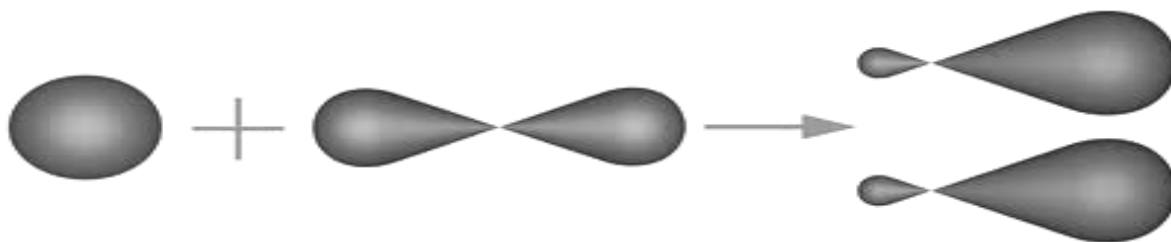


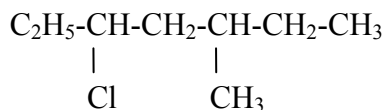
Рисунок 3. Sp -гибридизация атома углерода.

Две оставшиеся негибридные р-орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. При соединении двух атомов углерода в состоянии sp -гибридизации между ними образуется одна σ - и две π -связи. sp -Гибридизация углеродных атомов реализуется в ацетилене и его гомологах (алкинах).

В молекуле масляной кислоты $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ атомы углерода в радикале связаны с другими атомами четырьмя σ -связями, следовательно, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Атом углерода карбоксильной группы образует три σ -связи и одну π -связь, т.е. находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

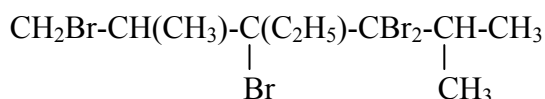
ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Как правильно назвать хлорпроизводный углеводород разветвлённого строения:



а) дихлоризогептан; б) 3-метил-5-хлоргептан; в) 3-хлор-5-метилгептан?

2. Какое из названий правильно отражает строение:



а) тетрабром-диметил-этилгексан; б) 2-метил-3,3-дибром-4-бром-4-этил-5-метил-5-бром; в) 1,3,4,4-тетрабром-2,5-диметил-3-этилгексан?

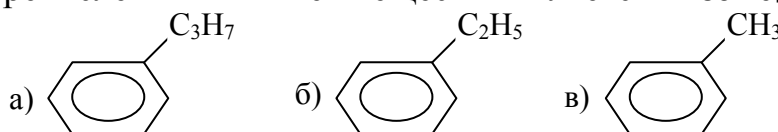
3. Укажите, какие из приведённых веществ являются гомологами:

а) CH_4 и $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ и C_3H_8 ; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и C_2H_6 .

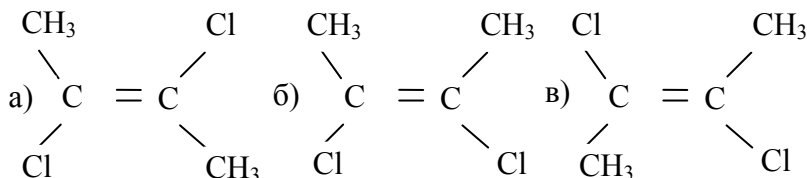
4. Чем отличаются друг от друга гомологи: а) числом атомов углерода;

б) химической структурой; в) качественным составом?

5. Укажите, какое из перечисленных ниже веществ является изомером 1,3,5-триметилбензола:



6. Укажите, в каком случае приведена правильная формула цис-изомера 2,3-дихлорбутена-2:



7. Укажите межклассовый изомер диэтиловому эфиру:

а) бутиловый спирт; б) циклобутан; в) бутен.

8. Укажите структурный изомер 2-метилпентану:

а) 3-метилоктан; б) циклопентан; в) гексан.

9. Укажите тип гибридизации атомов углерода в хлорэтаноле: а) sp^3 ; б) sp^2 ; в) sp .

10. Сколько негибридных орбиталей атома углерода формируют π -связь в молекуле этилена; а) одна; б) две; в) три.

11. Какой вид изомерии нехарактерен молекулам предельных углеводородов:

а) структурный; б) кратной связи; в) местоположения заместителей.

12. Укажите старшую функциональную группу: а)-- COOH; б)-- OH; в)--NH₂

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Изобразите и назовите все возможные изомеры по общей формуле C₄H₈.
2. Изобразите и назовите все возможные изомеры для: C₅H₁₂, C₅H₁₀, C₅H₈, C₉H₁₂.
3. Изобразите и назовите все возможные изомеры галогенопроизводных состава C₄H₉Cl, ароматических углеводородов состава C₆H₅-C₃H₇.
4. Напишите структурные формулы таких органических соединений: а) 4-этил-3-метилоктана; б) 3-этил-2,3-диметилгексана; в) 2,2,3,4-тетраметилгептана; г) 1,2,3-трихлорпентана; д) 2-метил-3-изопропил-4-бромгексана.
5. Напишите уравнение реакции горения : а) пропана; б) пентана; в) гептана. Сделайте вывод о количестве O₂, необходимого для горения этих веществ.
6. Продемонстрируйте на следующих примерах межклассовую изомерию, изображая структурные формулы и называя вещества:
 - а) спирты и простые эфиры общей формулы C₄H₁₀O;
 - б) карбонильные соединения общей формулы C₅H₁₀O;
 - в) карбоновые кислоты и сложные эфиры общей формулы C₅H₁₀O₂
7. Относительная молекулярная масса монохлорпроизводного насыщенного углеводорода 92,5. Определить молекулярную формулу.
8. При сжигании 3 г органического вещества образовалось 8,8 г оксида углерода (IV) и 5,4 г воды. Относительная плотность этого вещества по водороду – 15. Установить формулу вещества.
9. При сжигании 30 мл газа было израсходовано 150 мл кислорода и получено 90 мл оксида углерода (IV) и 120 мл водяных паров. Что это за вещество?
10. Какой объем воздуха (н.у.) с объемной долей кислорода 21 % необходим для сжигания 2 кг этана?
11. Рассчитать объем газовой смеси (н.у.), которая содержит 8 г метана и 22,5 г этана.
12. Определить массу: а) 11,2 л метана; б) 3 моль ацетилена; в) 5,6 л газовой смеси, состоящей из 50% бутана и 50% этана.

ГЛАВА 2. УГЛЕВОДОРОДЫ.

2.1. Строение и свойства предельных углеводородов (алканов).

Алканами называются предельные (насыщенные) углеводороды, содержащие только простые связи между атомами углерода в молекуле. Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} . Названия простейших алканов сложились исторически, для остальных – названия производятся от греческих числительных с добавлением суффикса –ан (табл. 1).

Таблица 1.

Некоторые представители гомологического ряда предельных углеводородов.

Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	C_6H_{14}	гексан
C_2H_6	этан	C_7H_{16}	гептан
C_3H_8	пропан	C_8H_{18}	октан
C_4H_{10}	бутан	C_9H_{20}	нонан
C_5H_{12}	пентан	$C_{10}H_{22}$	декан

Алканы с числом атомов углерода больше четырёх имеют скелетные изомеры. Разветвлённые предельные углеводороды рассматривают как алканы, в которых некоторые атомы водорода заменены на радикалы. Структуры и названия простейших радикалов таковы:

CH_3 – метил-;

CH_3-CH_2 – этил-;

$CH_3-CH_2-CH_2$ – пропил-;

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ – бутил-;

$CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}$ – изопропил-

$CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2$ – изобутил-

Для того, чтобы правильно назвать соединение по номенклатуре ИЮПАК, нумеровать атомы углерода следует с того конца, к которому ближе разветвление, причём гетерогенный заместитель должен получить наименьший номер.

Строение: Атом углерода в алканах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре σ -связи C-C и C-H, углы между которыми равны $109^\circ 28'$. Длина связи C-C в алканах равна 0,154 нм. Молекула имеет пространственное строение в виде тетраэдра (рис. 4).

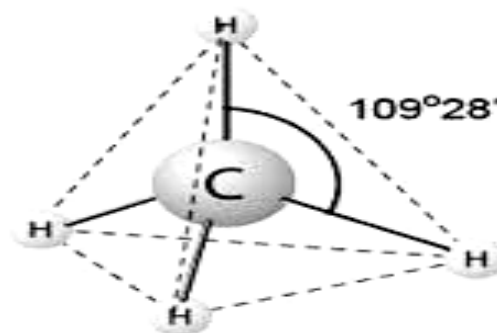


Рисунок 4. Геометрия молекулы алканов.

Физические свойства алканов: первые четыре представителя – газы, далее до $C_{16}H_{34}$ – жидкости, остальные – твёрдые вещества. Все они не растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях (бензол, тетрахлорметан и др.). По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т.е. с ростом относительной молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвлённым строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Медико-биологическое значение: метан образуется из клетчатки под действием микроорганизмов, содержится в газах кишечника. Пентаны и гексаны – растворители, применяются для обезжиривания рук, поверхностей. Вазелин – основа мазей – смесь жидких и твёрдых углеводородов (C_{12} – C_{25}). Парафин – смесь твёрдых предельных углеводородов, применяется для лечения теплом.

Получение:

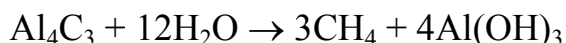
I. Основной промышленный метод – переработка нефти и газа:

а) *перегонка* – физический процесс разделения нефти на фракции с различными температурами кипения углеводородов:

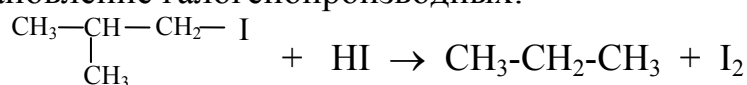
б) *крекинг* нефтепродуктов.

II. Лабораторные методы.

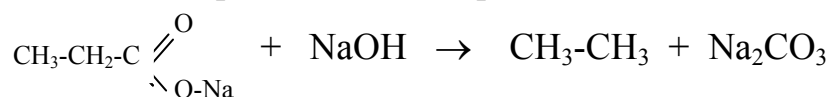
а) разложение карбида алюминия:



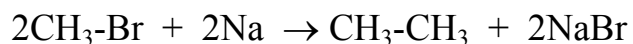
б) восстановление галогенопроизводных:



в) сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щёлочью:

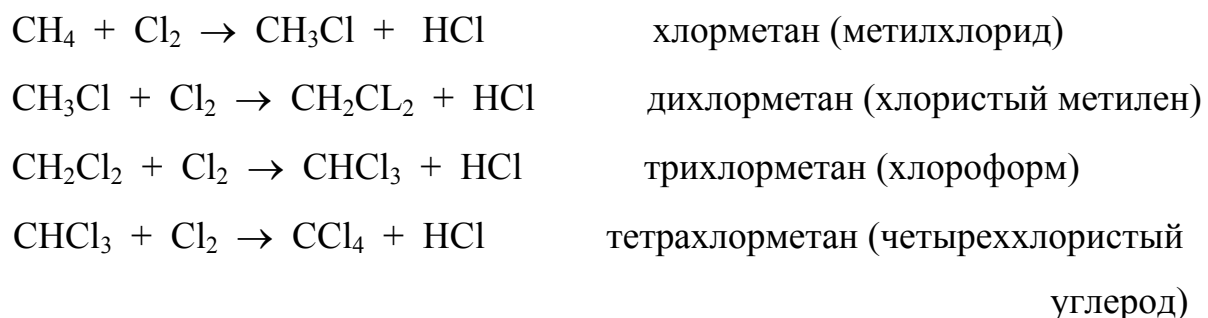


г) взаимодействие галогенопроизводных с металлическим натрием (реакция Вюрца):



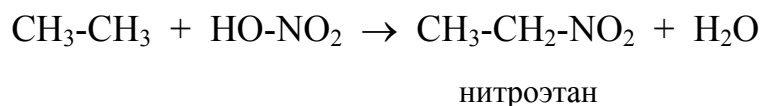
Химические свойства: благодаря своей предельной насыщенности и малой полярности связей С-Н алканы химически устойчивы, вступают только в реакции радикального замещения, инициируемого условиями проведения реакции.

а) **галогенирование** протекает на свету, обычно оно не заканчивается замещением одного атома водорода, приводя к образованию смеси моно-, ди-, три- и т.д. галогенопроизводных.

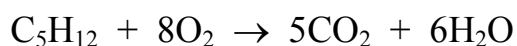


Если в реакцию галогенирования вступают гомологи метана, то легче всего замещается атом водорода при третичном атоме углерода (соединённом с тремя другими атомами «С»), затем при вторичном, и лишь потом при первичном.

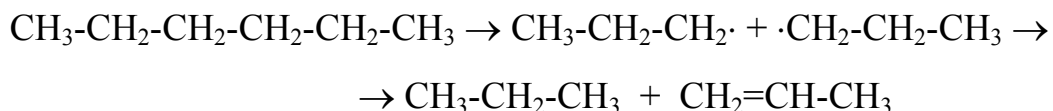
б) **нитрование** (реакция Коновалова): взаимодействие алканов с разбавленной азотной кислотой при повышенных температуре и давлении.



в) **окисление**: мягкие окислители (бромная вода, перманганат калия) на алканы не действуют. Любые алканы сгорают до диоксида углерода и воды с выделением большого количества тепла.



г) **крекинг**. Процесс, проходящий при высокой температуре, давлении и обычно в присутствии катализаторов. В результате крекинга образуется смесь алканов и алкенов с меньшей длиной цепи, чем у исходного алкана. Каталитический крекинг сопровождается изомеризацией, приводящей к образованию разветвлённых углеводородов.



Применение: углеводороды широко используют в практических целях. Эти соединения являются основой газообразного и жидкого топлива, служат сырьём для производства многих органических веществ, растворителями лаков и красок. Алканы с количеством атомов Карбона в молекулах от 5 до 20 входят в состав бензина, керосина, газойля, а также петролейного эфира – смеси углеводородов с 5 и 6 атомами Карбона в молекулах.

Парафин содержит твердые алканы с количеством атомов Карбона в молекулах от 18 до 35, а вазелин является смесью некоторых жидких и твердых алканов. Галогенопроизводные метана и этана: трихлорметан (хлороформ), тетрахлорметан, дихлорэтан-1,2 служат растворителями жиров, смазочных масел, полимеров.

Хлорэтан применяют для общей и местной анестезии при хирургических операциях. Флуорхлорпроизводные метана и этана (фреоны) применяют в промышленных и бытовых холодильниках, а также для наполнения аэрозольных баллончиков с косметическими и лекарственными средствами.

2.2. Особенности строения и химические свойства циклических углеводородов.

Циклоалканы – это циклические углеводороды, они изомерны алкенам, общая формула класса C_nH_{2n} . Названия образуют прибавлением приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана.

Строение: каждый атом углерода в циклоалканах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре σ -связи С-С и С-Н. Углы между связями зависят от размера цикла. В простейших циклах C_3 и C_4 углы между связями С-С сильно отличаются от тетраэдрического угла $109^\circ 28'$, что создаёт в молекулах напряжение (так называемые «банановые связи») и обеспечивает их высокую реакционную способность. Свободное вращение вокруг связей С-С, образующих цикл, невозможно (рис. 5).

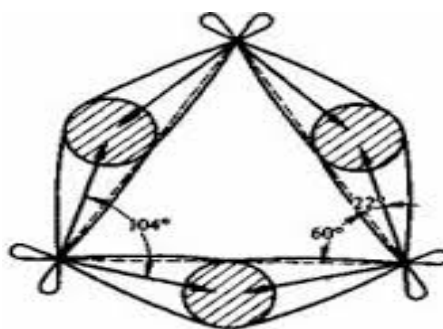
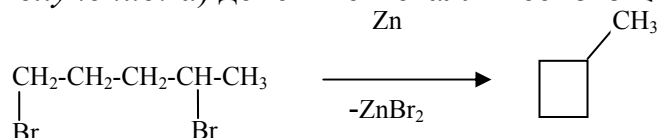


Рисунок 5. Геометрия молекул малых циклов.

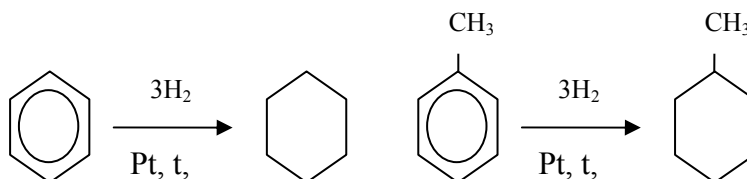
Физические свойства: при обычных условиях первые два члена ряда ($C_3 - C_4$) – газы, ($C_5 - C_{16}$) – жидкости, начиная с C_{17} – твёрдые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов.

Циклопропан обладает сильным наркотическим действием, применяется при хирургических операциях. Циклопентановые и циклогексанные кольца содержатся в некоторых природных веществах.

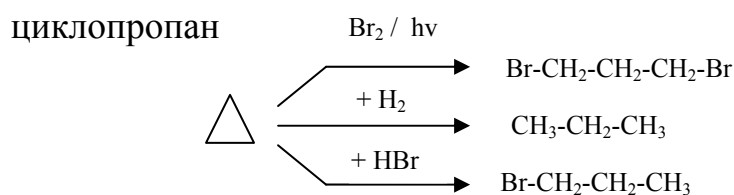
Получение: а) действие металлического цинка на дигалогенопроизводные.



б) гидрирование ароматических углеводородов.



Химические свойства: аналогичны реакциям алканов, но для малых циклов (циклопропан, циклобутан) характерны реакции присоединения с разрывом цикла.



Применение: циклоалканы используют в производстве лекарств, духов, и как растворители. Эти соединения являются химическим сырьем для производства искусственных волокон. Хлорпроизводное циклогексана (гексахлоран) применяется для уничтожения насекомых-вредителей в сельском хозяйстве. Но следует помнить, что это вещество сильно токсично!

2.3. Строение и химические свойства этиленовых углеводородов.

Углеводороды, содержащие двойную связь $\text{C}=\text{C}$, называются *алкенами* или этиленовыми углеводородами. Общая формула класса C_nH_{2n} . Она совпадает с общей формулой циклоалканов, поэтому алкены и циклоалканы являются межклассовыми изомерами. Названия образуются заменой суффикса **–ан** в алканах на **–ен**. Для родоначальника ряда применяется тривиальное название

«этилен». При отщеплении атома водорода от молекул алкенов образуются непредельные радикалы общей формулы C_nH_{2n-1} , простейшие из которых:



Для того, чтобы правильно назвать вещество, нужно нумерацию атомов углерода начинать с того конца, ближе к которому находится двойная связь. В разветвлённых алкенах выбирают главную цепь так, чтобы она содержала двойную связь, даже если она при этом и не будет самой длинной. Цифрой перед названием указывают номера заместителей, после названия – местоположение двойной связи.

Строение: Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три σ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π -связь образована при перекрывании негибридных $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода. При этом атомные p -орбитали перекрываются не в межъядерном пространстве, а вне его (рис. 6). Дополнительное π -связывание двух атомов углерода приводит к тому, что уменьшается расстояние между ядрами. Длина двойной связи $C=C$ составляет 0,133 нм.

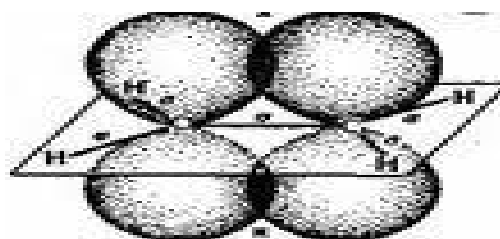
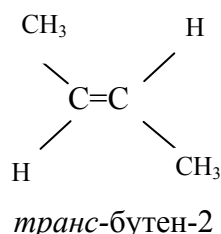
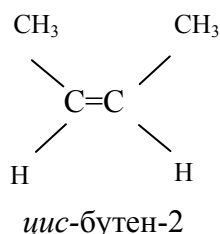


Рисунок 6. Геометрия молекулы этилена.

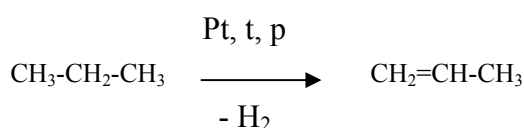
Изомерия: структурная – обусловлена изомерией углеродного скелета и изомерией положения двойной связи; *пространственная* – обусловлена различным положением заместителей относительно плоскости двойной связи (*цис*- и *транс*-). Цис- и транс-изомеры представляют собой разные индивидуальные вещества, которые отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.



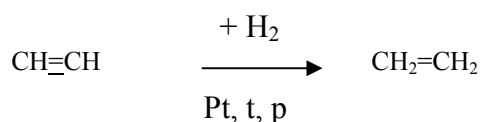
Физические свойства: все алкены имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы. При обычных условиях алкены C_2 - C_4 – газы, C_5 - C_{15} – жидкости, начиная с C_{16} – твёрдые вещества. Алкены не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Медико-биологическое значение: На основе этиленовых углеводородов с помощью реакции полимеризации изготавливают различные медицинские материалы (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и др.). Высшие карбоновые кислоты в виде цис-изомера входят в состав жиров биологических мембран животных организмов.

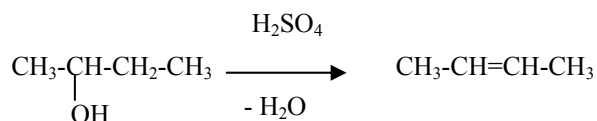
Получение: а) дегидрирование алканов при повышенном давлении и температуре в присутствии катализатора (Pt):



б) неполное гидрирование алкинов:

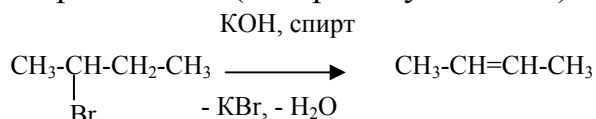


в) внутримолекулярная дегидратация спиртов:

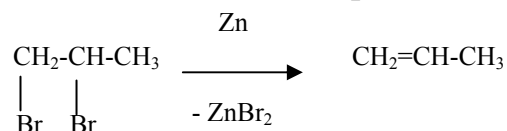


Отщепление спиртов происходит по *правилу Зайцева*: водород уходит от менее гидрированного атома углерода так, чтобы полученный алкен содержал максимально замещённую двойную связь.

д) дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных действием спиртового раствора щёлочи (по правилу Зайцева):



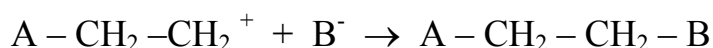
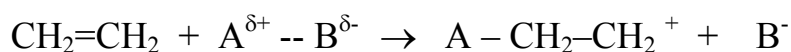
е) действие металлического цинка на дигалогенопроизводные:



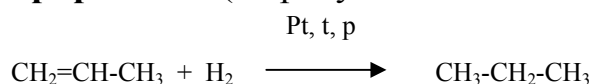
Химические свойства:

Двойная связь в алкенах состоит из σ - и π -связей, π -связь менее прочна и легко разрывается под действием многих реагентов. Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения с разрывом π -связи.

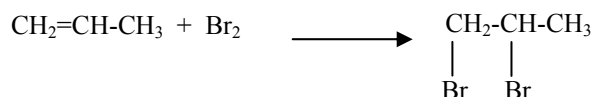
Так как π -связь является областью с повышенной электронной плотностью, реагентом в данных реакциях служит *электрофил* (положительно заряженная частица):



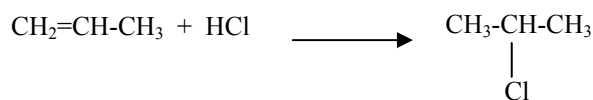
а) **гидрирование** (в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni):



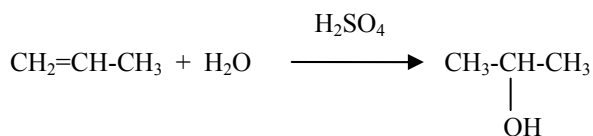
б) **галогенирование**: обесцвечивание бромной воды при обычных условиях является качественной реакцией на кратную связь.



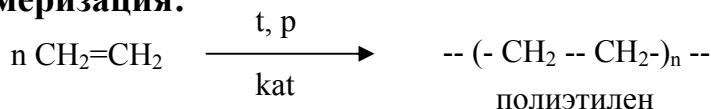
в) **гидрогалогенирование**: присоединение галогеноводорода к алкенам происходит в соответствии с *правилом Марковникова*: **присоединение реагентов к кратной связи происходит так, чтобы атом водорода присоединялся к наиболее гидрированному атому углерода.**



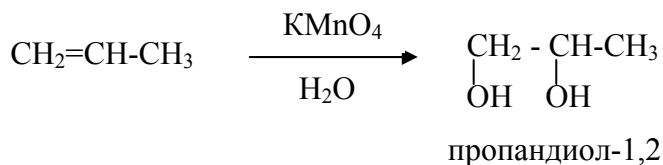
г) **гидратация**: протекает при нагревании в присутствии кислот (по правилу Марковникова).



д) **полимеризация**:



е) **окисление:** алкены обесцвечивают водный раствор перманганата калия, при этом окисляясь до двухатомных спиртов – гликолей.



Применение: среди алкенов больше всего используют этен и пропен; из них производят полимеры – полиэтилен и полипропилен.

2.4. Строение и химические свойства ацетиленовых углеводородов.

Алкины – углеводороды, содержащие в своём составе тройную связь. Общая формула – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Она совпадает с общей формулой алкадиенов, поэтому алкины и алкодиены являются межклассовыми изомерами. В международной номенклатуре им соответствует суффикс **–ин**. Первый представитель ряда именуется ацетиленом.

Строение: молекулы алкинов имеют линейное строение, благодаря sp -гибридизации атомов углерода, связанных тройной связью. Две σ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются по одной линии под углом 180° друг к другу, две π -связи образованы при перекрывании двух пар негибридных $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода (рис. 7). Длина тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ составляет 0,120 нм.

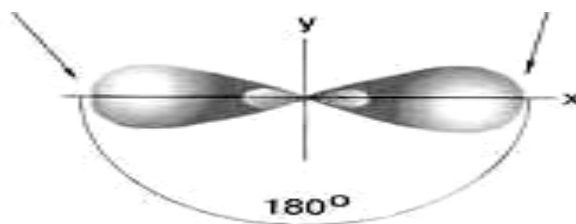


Рисунок 7. Геометрия молекулы ацетилена.

Физические свойства: при обычных условиях ($\text{C}_2\text{--C}_4$) – газы, ($\text{C}_5\text{--C}_{16}$) – жидкости, начиная с C_{17} – твёрдые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Растворимость низших алкинов в воде

несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она всё же очень мала. Алкины хорошо растворимы в органических растворителях.

Получение ацетилена:

а) путём высокотемпературного крекинга метана:

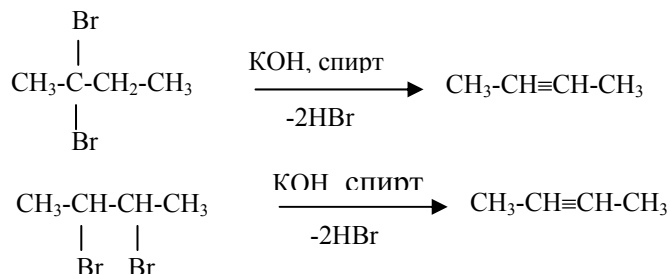


б) путём взаимодействия угля с оксидом кальция при температуре получается карбид кальция и из него уже ацетилен:

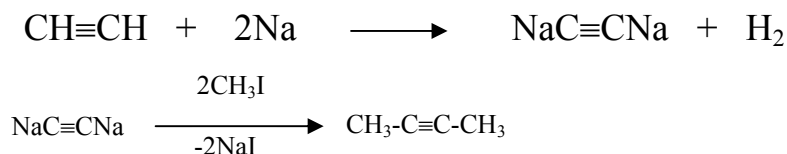


2) *синтез гомологов ацетилена.*

а) дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных:

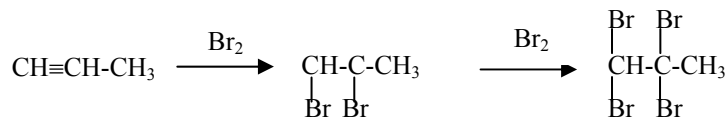


б) взаимодействие алкинов с металлическим натрием и затем – с галогенами:

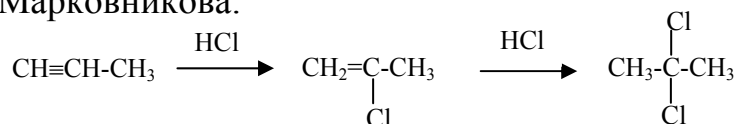


Химические свойства:

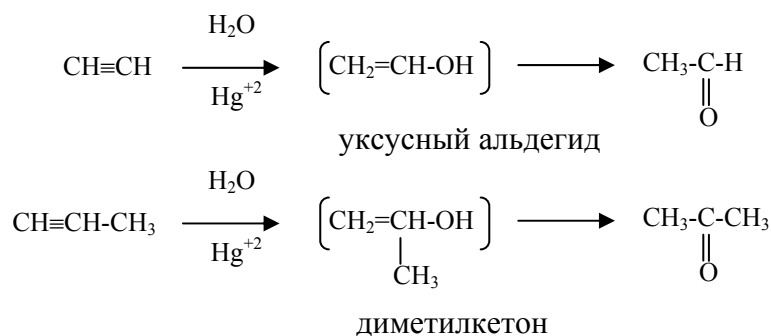
а) **гидрирование, галогенирование и гидрогалогенирование** (проходит в два этапа):



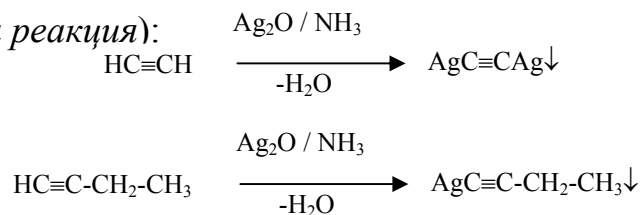
Присоединение водородсодержащих реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова:



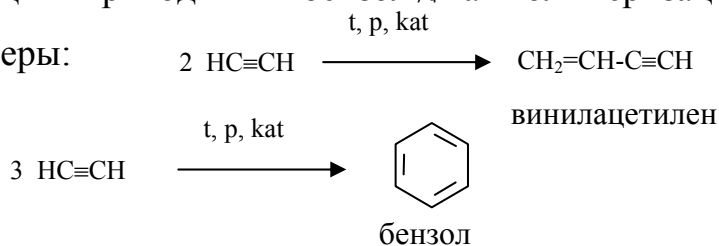
б) **реакция гидратации** (реакция Кучерова) протекает в присутствии солей двухвалентной ртути и приводит к непредельному спирту, изомеризирующемуся в карбонильное соединение:



в) алкины с концевым положением тройной связи могут вступать в **реакции замещения** с активными металлами и с оксидами металлов, проявляя слабые кислотные свойства (*качественная реакция*):



г) **реакция полимеризации.** Димеризацией ацетилена получают винилацетилен, тримеризация приводит к бензолу, а полимеризация даёт химически активные полимеры:



д) **окисление** ацетилена водным раствором перманганата калия приводит к образованию щавелевой кислоты, т.е. обесцвечивание раствора KMnO_4 – *качественная реакция* на двойную и на тройную связь:



Применение: ацетилен служит исходным веществом для получения многих органических соединений: этилового спирта, уксусной кислоты, полимеров, органических растворителей. Этот газ также используют для сварки и резки металлов.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Как называется реакция взаимодействия галогенопроизводных с металлическим натрием: а) р-я Кучерова; б) р-я Зинина; в) р-я Вюрца.
2. Какова геометрическая форма молекул алкановых углеводородов: а) плоскость; б) тетраэдр; в) линия.
3. Какова геометрическая форма молекул алкеновых углеводородов: а) плоскость; б) тетраэдр; в) линия.
4. Какова геометрическая форма молекул алкиновых углеводородов: а) плоскость; б) тетраэдр; в) линия.
5. Как называются связи в молекулах малых циклов предельных углеводородов: а) «банановые»; б) «кокосовые»; в) «абрикосовые».
6. К какому типу относятся характерные для алкенов реакции, обусловленные наличием π -связи в молекуле: а) замещения; б) разложения; в) присоединения?
7. Выбрать, какое из веществ будет вступать в реакцию присоединения:
а) CH_4 ; б) C_2H_2 ; в) C_2H_6 .
8. В каком из приведённых ниже веществ возможно свободное вращение атомов углерода вокруг σ -связи: а) C_2H_2 ; б) C_2H_4 ; в) C_2H_6 ?
9. Как называется реакция, протекающая с отщеплением атомов водорода: а) дегидрирование; б) дегидратация; в) дегалогенирование?
10. Какое вещество вступает в реакцию полимеризации: а) этан; б) этен; в) этин?
11. Реакция обесцвечивания бромной воды – качественная реакция на наличие: а) галогена; б) функциональной группы; в) кратной связи.
12. Какие свойства проявляют алкиновые в реакциях замещения с активными металлами и с оксидами металлов: а) слабокислотные; б) слабощелочные; в) не проявляют.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какими реактивами и как распознать в смеси этилен и ацетилен?
2. Осуществите превращения:
а) $\text{CH}_3\text{-CH}_3 + \text{Br}_2 (h\nu) \rightarrow \text{А} + \text{KOH (спирт)} \rightarrow \text{Б} + \text{HBr} \rightarrow \text{В} + \text{Na} \rightarrow \text{Г}$
б) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{А} + \text{KOH (спирт)} \rightarrow \text{Б} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{В} + \text{Zn} \rightarrow \text{Г}$
3. Напишите формулы возможных изомеров для углеводорода строения C_6H_{12} .
4. Определить формулу алкена, 14 г которого присоединило 5,6 л водорода(н.у.).
5. Определить объем воздуха (н.у.) необходим для сжигания 10 мл пропена.
6. Массовая доля углерода в молекуле углеводорода равна 87,5 %. Относительная плотность пара вещества по воздуху – 1,45. Определить молекулярную формулу вещества.
7. При сжигании 3,146 г вещества образовалось 10,81 г оксида углерода (IV) и 1,79 г воды. Определить массовые доли С и Н в соединении и его формулу.
8. Метан массой 32 г прохлорировали до хлороформа. Выделившийся газ ввели в реакцию с пропеном. Какая масса пропена вступит в реакцию? Назвать полученный продукт и ввести его в реакцию Вюрца.
9. В реакции дегидратации участвует этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ массой 92 г. Какой объем этилена можно из него получить, если практический выход составляет 75 % от теоретического?
10. Смесь бутана и бутена-2 массой 5,28 г обесцветила 32 г раствора брома в CCl_4 (массовая доля брома 10%). Найти массу бутана в смеси, изобразить структурные формулы геометрических изомеров бутена-2.
11. Какую массу бромоводорода может присоединить пропен объемом 4,48 л ? Какая соль получится при пропускании того же количества бромоводорода через 400 г раствора гидроксида кальция с массовой долей основания 3,7%?
12. Какой объем при нормальных условиях займут продукты реакции Вюрца, если с избытком металлического натрия взаимодействует смесь 31,2 г иодистого этила и 28,4 г йодистого метила?

ГЛАВА 3. СОПРЯЖЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

3.1. Строение и химические свойства диеновых углеводородов.

Углеводороды, которые содержат две двойные связи, называют *диенами*. Общая формула гомологического ряда диенов C_nH_{2n-2} . В зависимости от расположения кратных связей выделяют:

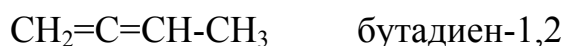
- сопряжённые диены (двойные связи, разделенные одной простой)



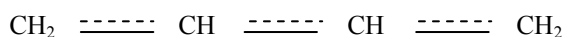
- изолированные (между двойными связями более одной простой)



- кумулированные (двойные связи по соседству)



Строение: в сопряжённых диенах π -электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое π -электронное облако. В сопряжённой системе π -электроны уже не принадлежат определённым связям, они делокализованы по всем атомам, поэтому структуру диенов можно изобразить следующим образом:



Пунктирные линии показывают область делокализации электронов и обозначают промежуточный порядок связи между C-C и C=C. Система сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация π -электронов и тем устойчивее молекула (рис. 8).

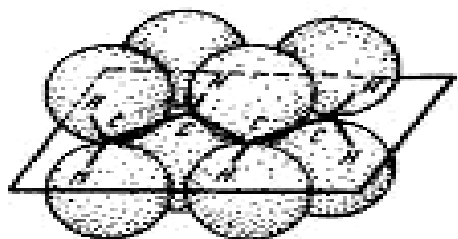
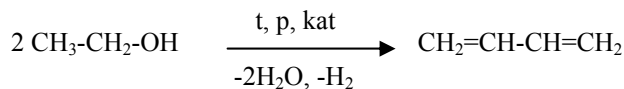


Рисунок 8. Геометрия молекулы 1,3-бутадиена.

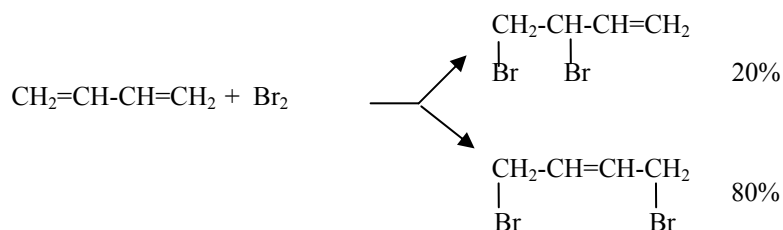
Физические свойства: бутадиен-1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен – жидкость с $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$.

Получение бутадиена (дивинила): одновременная дегидратация и дегидрирование двух молекул этилового спирта (синтез Лебедева).

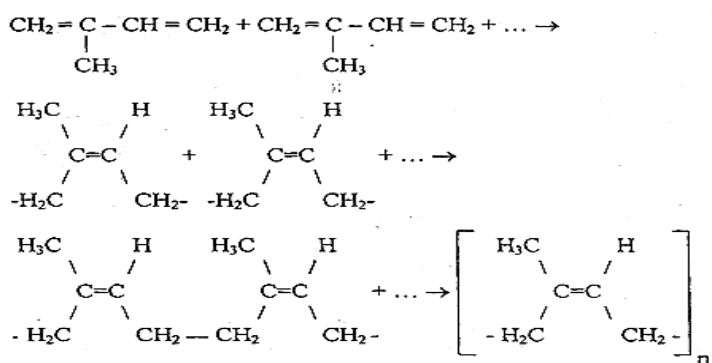


Химические свойства:

Наиболее характерные реакции – реакции присоединения. Для сопряжённых диенов характерно либо 1,2-присоединение (с разрывом только одной связи), либо 1,4-присоединение, где две кратных связи реагируют как единая π -электронная система:



Применение: бутадиен и изопрен (2-метил-бутадиен-1,3) легко полимеризуются и сополимеризуются с другими ненасыщенными соединениями, образуя *каучуки* – это эластические материалы, с которыми методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.



Из каучуков изготавливают покрышки и камеры для колес самолетов, автомобилей и велосипедов. Их используют для электроизоляции, производства промышленных товаров и медицинских приборов.

3.2. Особый характер связи и химического поведения ароматических углеводородов.

Арены – углеводороды общей формулы C_nH_{2n-6} , в состав которых входят циклы из шести атомов углерода, содержащие по три сопряжённые двойные связи. Простейшим ареном является бензол C_6H_6 .

Строение: все атомы углерода в этом соединении находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а молекула имеет плоскую структуру с углами 120° , что приводит к выравниванию связей по всему кольцу и образованию единого облака π -электронов над и под плоскостью молекулы (отображается кольцом в формуле). Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Длина связи между атомами углерода равна 0,139 нм (рис.9).

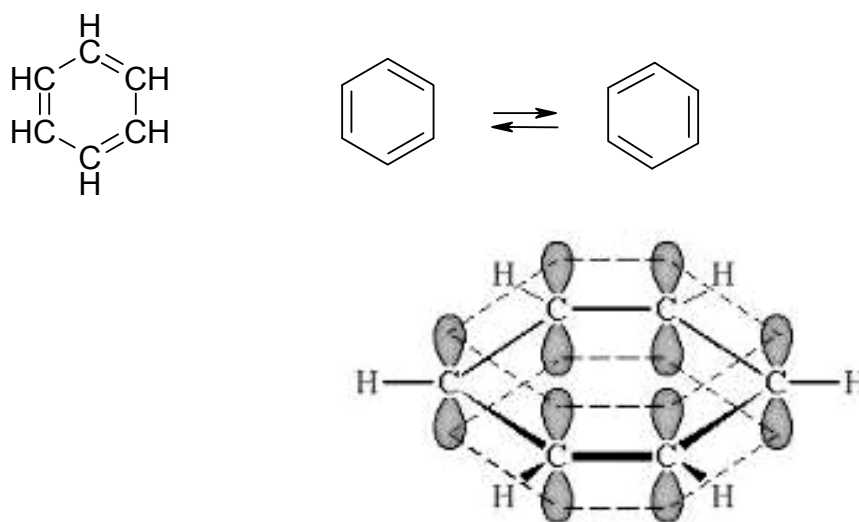
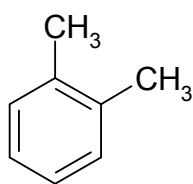


Рисунок 9. Геометрия молекулы бензола.

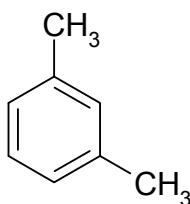
Соединения с такой структурой называют *ароматическими*. В общем виде понятие ароматичности было сформулировано немецким физиком Э.Хюккелем в виде *правила Хюккеля*. Согласно этому правилу, ароматические молекулы должны иметь плоский цилиндрический σ -скелет и число обобщённых π -электронов, равное $4n+2$, где $n = 1, 2, 3$ и т.д. Только в этом случае молекула будет обладать ароматическим характером. Число обобщённых π -электронов может быть 6, 10, 14 и т.д.

Структурная изомерия в ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в кольце. Если в бензольном кольце только один заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы углерода в бензольном кольце равноценны. Если с кольцом связаны два заместителя, то они могут находиться в трёх разных положениях относительно друг друга. Положения заместителей указывают цифрами или обозначают словами: *орто*-, *мета*-, *пара*-:



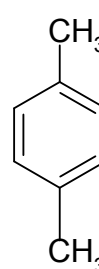
1,2-диметилбензол

орто-изомер



1,3-диметилбензол

мета-изомер



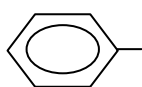
1,4-диметилбензол

пара-изомер

При отщеплении атома водорода от молекул ароматических углеводородов образуются ароматические радикалы общей формулы C_nH_{2n-7}

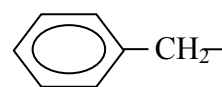
(их называют арильными радикалами), простейшие из которых

фенил-



и

бензил-



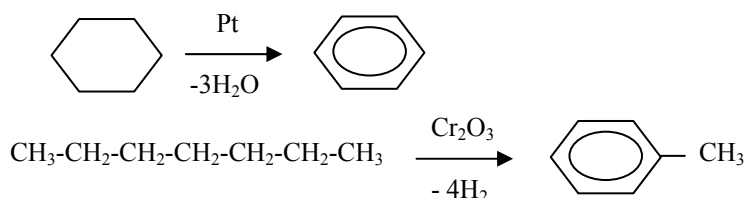
Физические свойства: первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней не растворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Бензол имеет характерный достаточно приятный запах, но при этом сильно токсичен.

Медико-биологическое значение: вдыхание паров бензола вызывает головокружение и головную боль. При высоких концентрациях бензола возможны случаи потери сознания. Его пары раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз. Жидкий бензол проникает в организм через кожу, и это может привести к отравлению.

Бензол и его конденсированные аналоги – нафталин, бензпирен – являются канцерогенами, т.е. веществами, вызывающими рак. В то же время производные бензола являются лекарственными препаратами.

Получение:

а) дегидрирование циклоалканов и алканов:



б) тримеризация алкинов:



в) гомологи бензола получают алкилированием бензола.

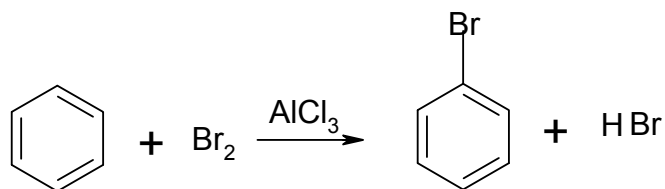
Химические свойства:

I. Реакции электрофильного замещения.

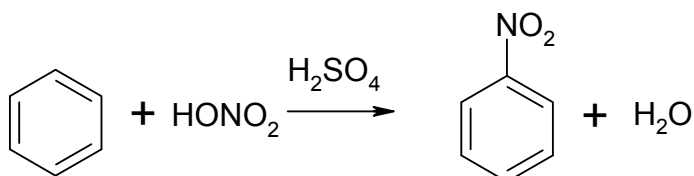
Ароматическая система связей в бензоле приводит к особому типу реакций – реакциям замещения в бензольном кольце. При этом двойные связи не разрываются, а происходит замещение атомов водорода с сохранением ароматического цикла.

а) **галогенирование** – наиболее характерная реакция замещения, так как бензол представляет собой циклическую сопряжённую систему.

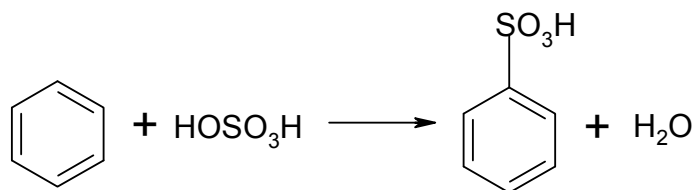
Проводится в присутствии катализатора AlCl_3 , AlBr_3 или FeBr_3 .



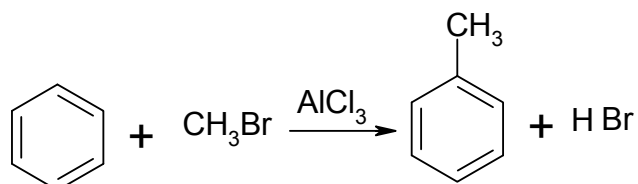
б) **нитрование** протекает под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь):



в) **сульфирование** под действием концентрированной H_2SO_4 :

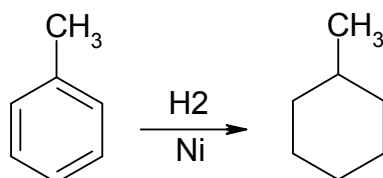


г) **алкилирование** (реакция Фриделя-Крафтса):

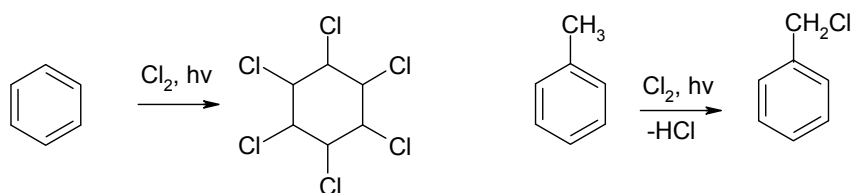


II. Реакции присоединения (немногочисленны):

а) **гидрирование** (в присутствии катализатора):

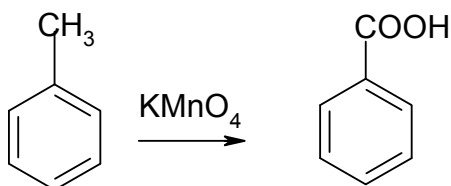


б) **присоединение галогенов**: при интенсивном освещении бензол может присоединять три молекулы хлора, превращаясь в гексахлорциклогексан. Гомологи бензола при жёстком облучении хлорируются иначе, замещая атом водорода в алкильном радикале:



III. Реакции окисления.

Бензол устойчив к действию мягких окислителей, а его гомологи окисляются до бензойной кислоты.



Применение: бензол – широко используется как промышленный растворитель, исходное вещество для производства взрывчатых веществ, красителей, лекарственных препаратов, средств борьбы с вредителями и болезнями растений, других органических соединений. Тoluол (метилбензол) используют в производстве лаков, типографских красок, бензойной кислоты, взрывчатых веществ, лекарств, а также в качестве растворителя.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Какая из общих формул соответствует гомологическому ряду алкадиенов:

а) C_nH_{2n+2} ; б) C_nH_{2n-2} ; в) C_nH_{2n} ?

2. Выберите вещество, которое имеет сопряжение в молекуле:

а) $CH_3-CH=CH-CH_3$; б) $CH_3-CH_2-CH_3$; в) $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$

3. Выберите формулу пентина: а) C_5H_8 ; б) C_5H_{10} ; в) C_5H_{12} .

4. Выберите тип сопряжения в молекуле диеновых углеводородов: а) p-p сопряжение; б) единое π -электронное облако; в) сопряжение с гетероатомом.

5. Определите, какое из перечисленных веществ способно присоединить бром:

а) C_2H_6 ; б) C_4H_{10} ; в) $CH\equiv CH$.

6. Какой из перечисленных реакций получают каучуки: а) гидрогенизацией; б) полимеризацией; в) изомеризацией?

7. Каков тип гибридизации атомов углерода в молекулах ароматических углеводородов: а) sp^3 ; б) sp^2 ; в) sp ?

8. Молекулярная масса бензола равна: а) 78; б) 92; в) 46.

9. Каков тип сопряжения в молекуле бензола: а) открытый; б) закрытый.

10. Определите геометрию молекулы бензола: а) куб; б) плоскость; в) квадрат.

11. Как распознать растворы бензола, спирта и уксусной кислоты: а) по цвету; б) по вкусу; в) по запаху.

12. Бензол и его аналоги: а) канцерогены; б) органолены; в) патогены.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Изобразите структурные формулы геометрических изомеров 2,5-гептадиена.
2. Составьте уравнения реакций: а) замещения; б) присоединения, характеризующие свойства бензола. Назовите продукты реакций.
3. Осуществите превращения: а) $\text{Al}_4\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$; б) этилен \rightarrow этанол \rightarrow бутадиен-1,3 \rightarrow цис-полибутадиен;
4. Какими химическими реакциями можно различить в смеси: а) бутан; б) бутен-1; в) бутин-1; г) бензол и стирол (винилбензол)?
5. Осуществите превращения:
а) ацетилен \rightarrow винилацетилен + HCl (1 моль) \rightarrow ? (полимеризация) \rightarrow ?
б) ацетилен + Na (2 моль) \rightarrow ? + $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (2 моль) \rightarrow ? (тримеризация) \rightarrow ?
6. Определить формулу органического вещества, если массовые доли: $\text{C}=92,3\%$, $\text{H}=7,7\%$. Относительная плотность пара этого вещества по водороду – 39.
7. Какой объем ацетилена расходуется на производство 39 т бензола, если производственные потери составят 5 %?
8. Какие количества (в кг) бензола и хлора требуются для получения 450 кг хлорбензола?
9. Газ, выделившийся при сгорании смеси бензола и циклогексена, пропустили через избыток известковой воды. При этом выпало 18 г осадка. Найти процентный состав исходной смеси (по массе), если такое же её количество может обесцветить 50 г бромной воды с массовой долей брома 3,2%.
10. Сколько литров водорода выделится при каталитическом дегидрировании 24,5 г метилциклогексана в толуол, если реакция протекает с выходом 75% от теоретического?
11. Рассчитать объем 0,5 М раствора гидроксида натрия, который потребуется для нейтрализации газа, выделившегося при получении бромбензола из 31,2 г бензола?
12. Сколько дивинила (в кг) можно получить из 1 т 96 %-ного этилового спирта, если производственные потери составляют 25 %?

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Взаимное влияние атомов. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определённом порядке, как правило ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют *полярность* и *прочность* связи. В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле, в значительной степени, определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передаётся, в основном, через систему ковалентных связей, с помощью *электронных эффектов*.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой «дельта» (δ). Атом, оттягивающий электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнёр по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называют **индуктивным эффектом** и обозначают буквой *I*.

Индуктивный эффект передаётся по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей обозначается прямыми стрелками.



В зависимости от того, удаляется электронная плотность от рассматриваемого атома углерода или приближается к нему, индуктивный эффект называют отрицательным (-I) или положительным (+I). Знак и величина индуктивного эффекта определяются различиями в электроотрицательности между рассматриваемым атомом углерода и группой, его вызывающей.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода к себе, проявляют *отрицательный индуктивный эффект* (-I-эффект). Этот эффект проявляют большинство функциональных групп: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Электронодонорные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода от себя, проявляют *положительный индуктивный эффект* (+I-эффект). Этот эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т.д.)



Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям при наличии сопряжения, называют **мезомерным эффектом** (M). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой, начинающейся у центра электронной плотности и завершающейся в том месте, куда смещается электронная плотность. Например, в молекуле фенола гидроксильная группа обладает +M-эффектом: неподелённая пара электронов атома кислорода взаимодействует с π -электронами бензольного кольца, повышая электронную плотность в нём. В бензойной кислоте карбоксильная

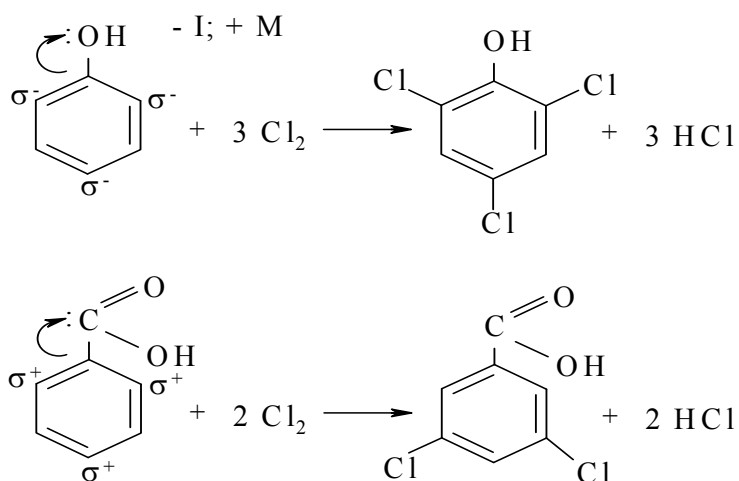
группа обладает –М-эффектом: она оттягивает электронную плотность из бензольного кольца на себя.



4.2. Реакционная способность органических молекул.

Наличие электронных эффектов ведёт к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет реакционную способность молекулы в целом и ориентирует последующий заместитель в определённое положение.

Любой заместитель в бензольном кольце нарушает выравненность электронной плотности, свойственной бензолу. В зависимости от характера заместителя электронная плотность в кольце повышается, главным образом в орто- и пара- положениях (электронодонорный заместитель), в мета-положениях (электроноакцепторный заместитель), и реакция замещения идет по этим положениям атома углерода в молекуле:



Таким образом перераспределение электронной плотности в молекуле является основой качественного прогнозирования реакционной способности в общем и дает представление о механизме процесса.

4.3. Природные источники углеводородов.

4.3.1. Нефть.

Нефть – темная маслянистая жидкость со специфическим запахом. Она легче воды и не растворяется в ней. Это смесь жидких, газообразных и твердых углеводородов (парафины, циклопарафины, арены): а) первичная переработка нефти (*перегонка*), в результате которой получают такие фракции: бензин $C_5 - C_{11}$ ($t = 40 - 200^\circ\text{C}$) – горючее топливо для авиационных и автомобильных двигателей; лигроин $C_8 - C_{14}$ ($t = 150 - 250^\circ\text{C}$) – горючее для тракторов; керосин $C_{12} - C_{18}$ ($t = 180 - 300^\circ\text{C}$) – горючее для тракторов, реактивных самолетов и ракет; газойль $C_{15} - C_{22}$ ($t = 230 - 350^\circ\text{C}$) – дизельное горючее; мазут C_{23} и более ($t > 350^\circ\text{C}$) – топливо для котлов, промышленных печей, химическое сырье; б) вторичная переработка нефтепродуктов (*крекинг*): вторичная фракционная перегонка бензина и керосина; высокотемпературный пиролиз (дегидрогенизация и дегидроциклизация алканов (ароматизация) на платиновом катализаторе при температуре $600 - 700^\circ\text{C}$); термический крекинг углеводородов, который содержатся в мазуте и газойле (расщепление больших молекул на меньшие); *риформинг* – это способ переработки нефтепродуктов бензиновой и лигроиновой фракций в отличие от крекинга проводят в присутствии катализатора, который позволяет снизить температуру процесса и получить бензин высшего качества. Во время риформинга происходит также изомеризация алканов (н-гексан \rightarrow изогексан, катализатор Al_2O_3), что изменяет *октановое число* (содержание аренов) с 25 на 77-86.

Из нефти, кроме различных видов горючего, получают растворители, органические соединения для производства полимеров, лекарственных препаратов, средств защиты растений от болезней и вредителей.

4.3.2. Природный и попутный газы.

Природный газ – это смесь газообразных алканов: метан (около 90 %), другие легкие углеводороды (этан, пропан, бутан), азот, углекислый газ,

сероводород. Его применяют для отопления жилья, приготовления пищи. Природный газ служит топливом в промышленности, на теплоэлектростанциях, а сильно сжатый (до 200 – 250 атм) – горючим для автотранспорта. *Попутный нефтяной газ* – это смесь газообразных углеводородов, находящихся вместе с нефтью в ее месторождении. По качественному составу он содержит метана меньше, чем в природном (30 – 40 % по объему), но больше этана, пропана и других углеводородов. Часть этого газа растворена в нефти. При продвижении нефти из недр земли на поверхность давление падает, растворимость газов уменьшается, и они выделяются из нее. Из попутного нефтяного газа на газоперерабатывающих заводах получают метан, этан, пропан, бутан, а также газовый бензин (он содержит жидкие углеводороды $C_5 - C_{11}$).

4.3.3. Уголь, кокс.

Каменный уголь – твердое горючее ископаемое, которое образовалось много миллионов лет назад в недрах земли вследствие разложения огромных растительных масс. Это смесь многих органических веществ с высоким содержанием карбона и некоторых неорганических соединений. *Кокс* является пористым веществом темно-серого цвета, в котором содержится 96-98 % карбона по массе, а также водород, кислород и некоторые другие элементы.

Коксование – процесс разложения угля при высокой температуре в отсутствие воздуха. Вследствие его сухой перегонки (при температуре $1000^{\circ}C$ без доступа кислорода) получают *летучие* продукты (аммиачная вода и коксовый газ (60 % H_2 ; 25 % CH_4 ; 5 % CO ; 4 % N_2 ; 2 % NO_2 ; 2 % C_2H_4 ; 2 % других газов) и *каменноугольную смолу* – сложную смесь органических веществ (из которых идентифицировано около 60 % - более 500 соединений). При фракционировании получают несколько фракций: *легкую* (бензол, толуол, ароматические кислоты), *среднюю* (фенол, нафталин), *тяжелую* (нафталин и его гомологи), *антраценовую* (антрацен, фенантрен) и *остаток*.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Выберите вещество, имеющее заместитель с положительным индуктивным эффектом: а) C_2H_5-Cl ; б) $C_6H_5-CH_3$; в) $CH_3-CH_2-CH_3$.
2. Выберите вещество, имеющее заместитель с отрицательным индуктивным эффектом: а) C_6H_5-Br ; б) $CH_2=CH-CH=CH_2$; в) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$.
3. Укажите вещество, в составе которого имеются заместители с положительным мезомерным эффектом:
а) $Br-CH=CH-Br$; б) $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$; в) $CH_2=CH-CH=CH_2$.
4. Укажите вещество, в составе которого имеются заместители с отрицательным мезомерным эффектом:
а) $Br-C_2H_2-Br$; б) $CH_3-CH=CH-COOH$; в) $CH_2=CH-CH=CH_2$.
5. В каком из приведённых ниже веществ в случае реакции гидратации не будет выполняться правило Марковникова:
а) $CH_2=CH-COOH$; б) $CH_2=CH-CH_3$; в) $CH_2=CH-CH_2-CH_3$?
6. Укажите вещество, в котором замещение атомов водорода на галоген будет происходить в мета-положении бензольного кольца:
а) $C_6H_5-CH_3$; б) $C_6H_5-NO_2$; в) $C_6H_5-C_2H_5$.
7. Укажите вещество, в котором замещение атомов водорода на галоген будет происходить в орто- и пара-положении бензойного кольца:
а) C_6H_5-COOH ; б) $C_6H_5-CONH_2$; в) C_5H_6-OH .
8. Укажите электронодонорный заместитель: а) $-Cl$; б) $-NO_2$; в) $-COOH$.
9. Укажите электроноакцепторный заместитель: а) $-OH$; б) $-NH_3$; в) $-COOH$.
10. Укажите π -избыточную систему: а) бензол; б) стирол; в) толуол.
11. Укажите π -недостаточную систему: а) бензойная кислота; б) фенол; в) стирол.
12. Обладает ли метил-радикал в толуоле мезомерным эффектом: а) да; б) нет?

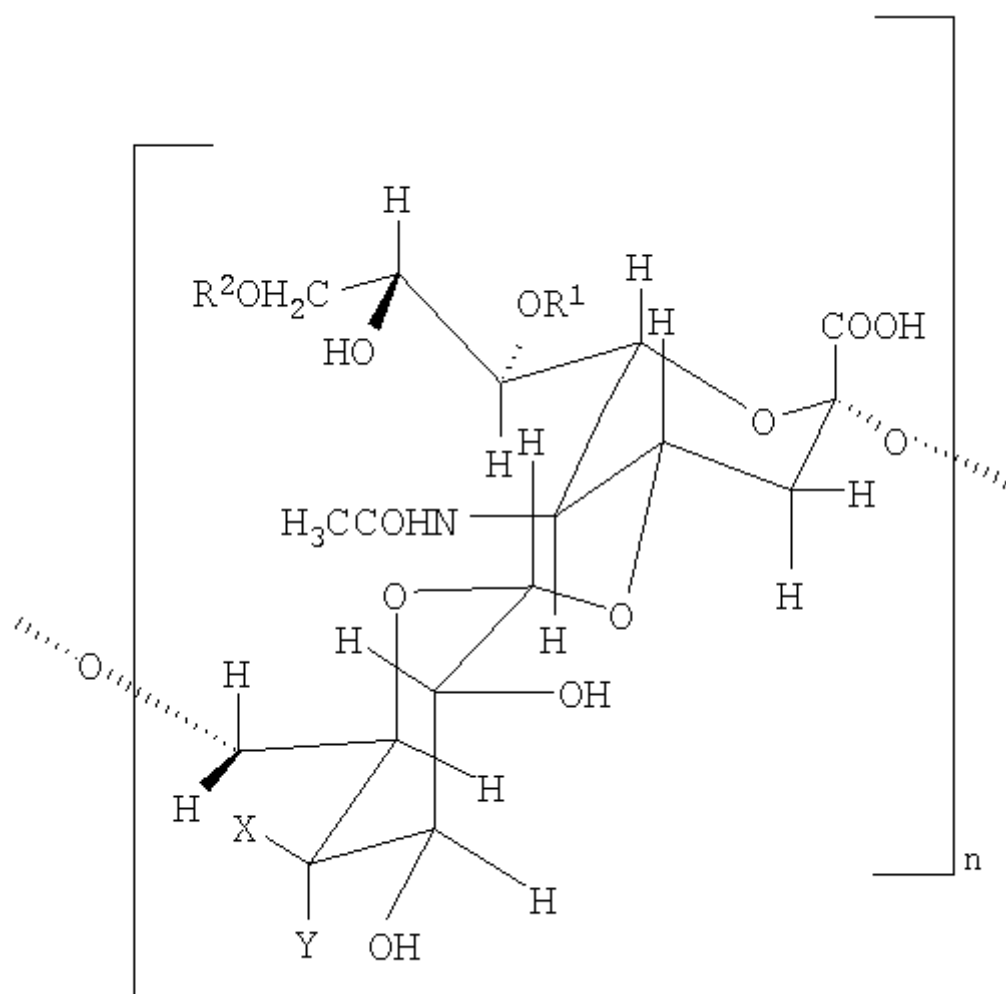
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Сколько моль хлортолуола получится из 9,2 г толуола при первой стадии хлорирования на свету?

2. Какая масса 2%-ной бромной воды может прореагировать с толуолом массой 1,84 г?
3. Для нитрования толуола потребовалось 50 г 94,6 %-ной азотной кислоты. Какова масса образующегося продукта?
4. Бак автомобиля заполнен бензином, состоящим из 80 % гептановых и 20 % октановых изомеров. Вычислите объем кислорода, необходимый для сжигания 30 кг этого бензина (н.у.).
5. Определить объем воздуха, необходимого для сгорания 80 кг керосина, если считать, что в его состав входит 86% углерода и 14 % водорода.
6. Сколько молей метана потребуется для получения разложением такого объема водорода, которого будет достаточно для полного гидрирования бензола массой 156 г?
7. Какой объем природного газа, в котором 96 % метана, можно сжечь в воздухе объемом 960 м³?
8. Саратовский газ содержит 92,5 % метана, 1 % этана, 0,5 % пропана, 3,3 % азота. Какой объем кислорода и воздуха расходуется на сжигание 2 м³ этого газа (н.у.)?
9. Из одной тонны угля при коксовании образовалось 250 м³ коксового газа, а 1 м³ этого газа содержал 30 г паров бензола. Какую массу бензола можно получить из угля массой 5 т?
10. В достаточном количестве воздуха сожгли 100 г кокса с массовой долей карбона 96 %. Продукты сжигания пропустили в избыток известковой воды. Какая масса осадка образовалась?
11. Какая образуется соль в результате взаимодействия оксида углерода (IV), полученного при сжигании каменного угля массой 100 г (содержащего 84 % углерода), и 28 %-ного раствора гидроксида натрия массой 500 г, и какова массовая доля этой соли в растворе?
12. Какой объем метана (н.у.)потребуется вместо угля для получения 1000 кДж энергии, если известно, что тепловой эффект горения метана 880 кДж/моль, а угля – 402 кДж/моль и какую массу угля пришлось бы сжечь для этого?

РАЗДЕЛ II

ОКСИГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ



ГЛАВА 5. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ. АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ.

5.1. Особенности строения и химического поведения одно- и многоатомных спиртов.

Спирты – органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (-ОН), соединённых с углеводородным радикалом. В номенклатуре IUPAC спиртам соответствует суффикс –ол (табл. 2). Общая формула класса $C_nH_{2n+1}OH$.

Таблица 2.

Некоторые представители гомологического ряда первичных спиртов.

Формула	Название		Формула	Название	
	ИЮПАК	рациональное		ИЮПАК	рациональное
CH_3OH	метанол	муравьиный	$C_6H_{13}OH$	гексанол	капроновый
C_2H_5OH	этанол	уксусный	$C_7H_{15}OH$	гептанол	энантовый
C_3H_7OH	пропанол	пропионовый	$C_8H_{17}OH$	октанол	каприловый
C_4H_9OH	бутанол	масляный	$C_9H_{19}OH$	нонанол	пеларгоновый
$C_5H_{11}OH$	пентанол	валериановый	$C_{10}H_{21}OH$	деканол	каприновый

Классификация спиртов:

1. По местоположению гидроксильной группы в цепи спирты делятся на:

а) первичные б) вторичные в) третичные

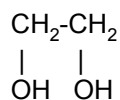


2. В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делятся на:

а) одноатомные CH_3-OH C_2H_5-OH

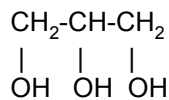
 метанол этанол

б) многоатомные



этиленгликоль

этандиол-1,2



глицерин

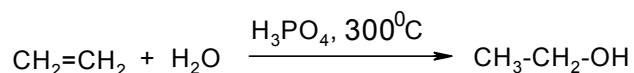
пропантриол-1,2,3

Физические свойства: все одноатомные спирты бесцветны, легче воды. Спирты с числом атомов углерода меньше двенадцати – жидкости. Температуры их кипения аномально высоки благодаря межмолекулярным водородным связям. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворимы в воде. Все двухатомные спирты – вязкие жидкости.

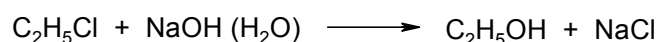
Медико-биологическое значение: метанол – сильный яд. При приёме даже в малых дозах вызывает слепоту. Этанол применяется как антисептическое и раздражающее средство. Используется для изготовления экстрактов, настоек, дезинфекции, консервирования анатомических препаратов. Глицерин используют в мазях для смягчения кожи.

Получение одноатомных спиртов:

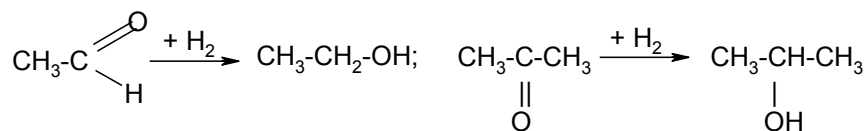
а) гидратация алкенов (в присутствии фосфорной или концентрированной серной кислот):



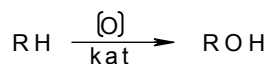
б) гидролиз галогенпроизводных:



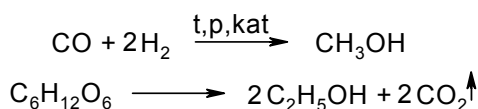
в) восстановление карбонильных соединений:



г) каталитическое окисление алканов:

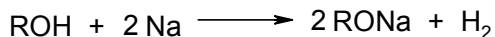


Способы получения метанола и этанола:

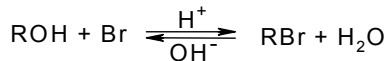


Химические свойства одноатомных спиртов:

а) проявляют слабые **кислотные свойства**, образуя алкоголяты:



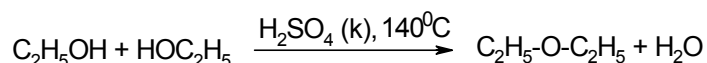
б) **замещение гидроксильной группы** под действием



галогеноводородов:

в) **реакция дегидратации:**

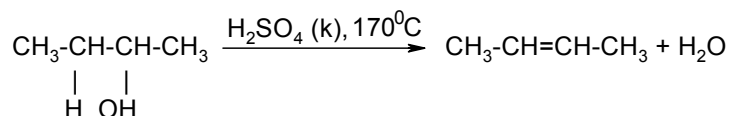
- *межмолекулярная* дегидратация с образованием простых эфиров:



диэтиловый эфир

- *внутримолекулярная* дегидратация протекает в более жёстких условиях;

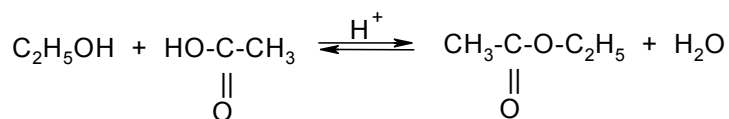
для вторичных и третичных спиртов – по правилу Зайцева:



бутен-2

г) **реакция этерификации** – реакция образования сложных эфиров.

Особенностью реакции является выделение молекулы воды, которое происходит следующим образом: от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от молекулы кислоты – гидроксильная группа. Обязательное условие: кислотная среда, дающая толчок реакции.



этанол

уксусная кислота

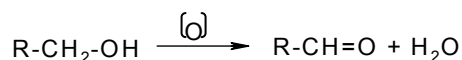
этиловый эфир уксусной

кислоты (этилацетат)

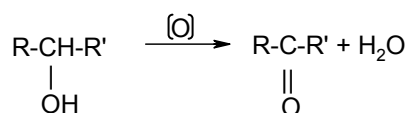
д) **реакции окисления.** В качестве окислителей применяют перманганат

калия, бихромат калия, кислород воздуха в присутствии катализаторов (CuO):

- окисление первичных спиртов происходит с образованием альдегидов:



- окисление вторичных спиртов происходит с образованием кетонов:

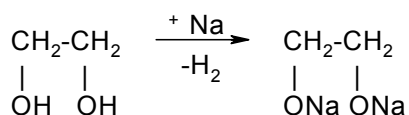


Третичные спирты в обычных условиях не окисляются.

Химические свойства многоатомных спиртов:

а) **кислотные свойства** более выражены, чем у одноатомных:

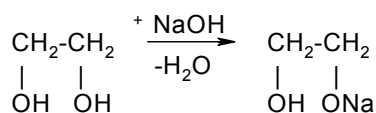
- взаимодействие со щелочными металлами:



этиленгликоль

динатрий-гликолят

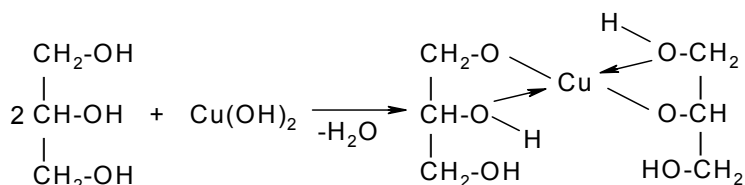
- взаимодействие со щелочами:



этиленгликоль

мононатрий-гликолят

- взаимодействие с гидроксидами тяжёлых металлов, в результате образуются комплексы – *качественная реакция* на многоатомные спирты (происходит растворение голубого осадка гидроксида меди (II) и образование прозрачного ярко-синего раствора глицерата меди):

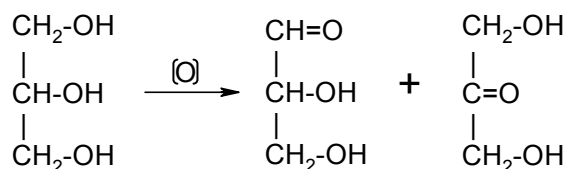


голубой осадок

(ярко-синий раствор)

глицерат меди

б) **окисление:**



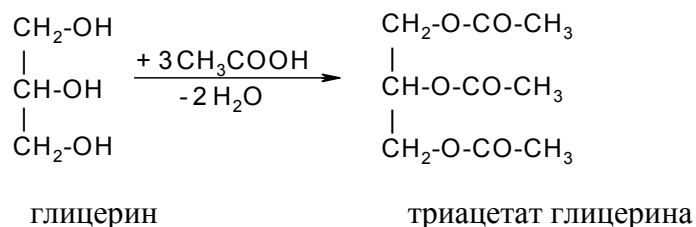
глицерин

глицериновый

диоксиацетон

альдегид

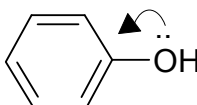
в) **этерификация:**



Применение: жидкие спирты используют в качестве растворителей, а также в органическом синтезе. *Этанол* применяют в медицине, фармакологии, парфюмерии, пищевой промышленности (для изготовления ликеро-водочных напитков), а также в качестве компонента горючего для автотранспорта, метанол используют для получения формальдегида, необходимого в производстве пластмасс. *Этиленгликоль* является исходным веществом для синтеза органических растворителей, в производстве синтетических волокон (лавсана). Температура замерзания водных растворов этиленгликоля значительно ниже, чем воды. Поэтому их применяют зимой для охлаждения двигателей в автомобилях, название таких жидкостей – антифризы. *Глицерол* в большом количестве используют в производстве взрывчатых веществ. В качестве смягчительного средства его применяют в кожевенной промышленности. Глицерол входит в состав зубных паст, мыла, косметических кремов, его добавляют в ликеры для придания им вязкости.

5.2. Спиртовые производные ароматических углеводородов, сходства и различия со спиртами в строении и химическом поведении.

Соединения, у которых гидроксильная группа (одна или несколько) непосредственно связана с ароматическим кольцом, называются *фенолами*. Названия фенолов составляют с учётом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название «фенол».



Строение фенола. Одна из двух неподелённых электронных пар атома кислорода втягивается в π -электронную систему бензольного кольца (+М эффект группы -ОН). Это приводит к двум следствиям:

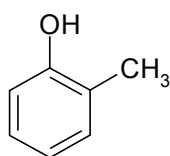
а) увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, причём максимум электронной плотности находятся в *орто*- и *пара*- положениях по отношению к группе -ОН; поэтому фенол высоко активен в реакциях электрофильного замещения именно в указанных положениях;

б) электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, что приводит к ослаблению связи О-Н; поэтому кислотность фенола выше предельных спиртов.

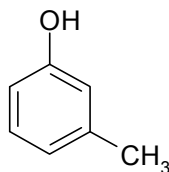
Физические свойства фенола: большинство соединений класса – это кристаллические вещества с невысокой температурой плавления. Они обладают характерным запахом, довольно плохо растворимы в холодной воде, но хорошо – в горячей и особенно в водных растворах щелочей.

Медико-биологическое значение:

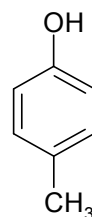
Фенол (карболовая кислота) обладает бактерицидным, раздражающим, прижигающим действием. Это – хороший антисептик, применяемый в хирургии. *Резорцин* (*мета*-дигидроксибензол) применяется при кожных заболеваниях. *Лизол* (смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-метилфенолов) – для дезинфекции.



o-крезол;



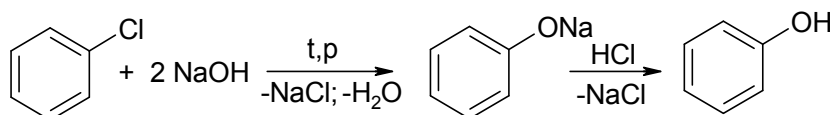
m-крезол;



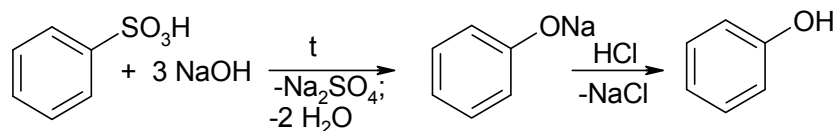
p-крезол

Получение фенолов:

а) щелочным гидролизом галогенопроизводных ароматических углеводородов:



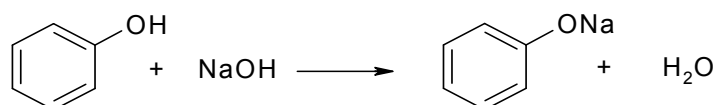
б) сплавлением ароматических сульфокислот со щелочами:



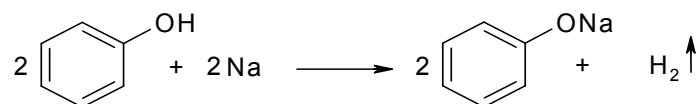
Химические свойства фенолов:

а) **кислотные свойства** выражены значительно ярче, чем у алифатических спиртов:

- взаимодействие со щелочами:

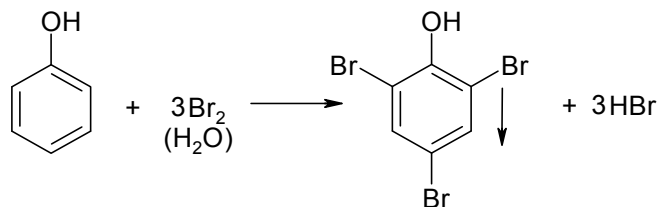


- взаимодействие со щелочными металлами:

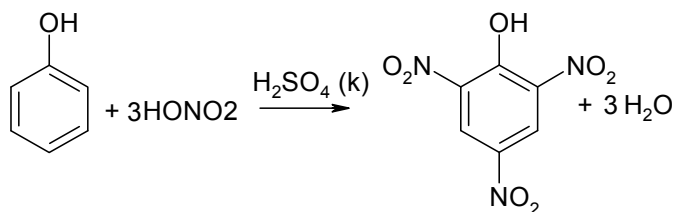


б) **реакции электрофильного замещения в бензольном кольце** происходят у фенола легче, чем у бензола, и в более мягких условиях:

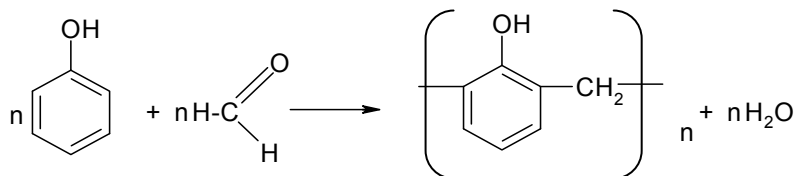
- взаимодействие с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (*качественная реакция*):



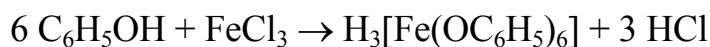
- нитрование, в результате которого образуется взрывчатое вещество (2,4,6-тринитрофенол) – пикриновая кислота:



в) **реакция поликонденсации:**



г) **взаимодействие с хлоридом железа (III)** с образованием ярко окрашенных комплексных соединений – *качественная реакция на фенолы*:

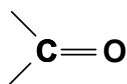


Применение: фенол используют в производстве пластмасс, синтетических волокон, красителей, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов.

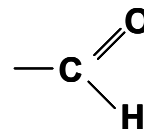
5.3. Особенности строения и химического поведения альдегидов.

Альдегиды (карбонильные соединения) — это производные углеводородов, которые содержат карбонильную группу на конце углеводородного радикала.

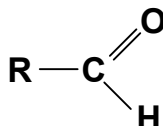
Карбонильная группа:



Альдегидная группа:



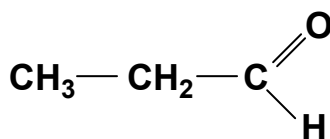
Общая формула гомологического ряда альдегидов:



Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. По строению углеводородного радикала альдегиды классифицируют на алифатические и ароматические. Среди алифатических различают насыщенные и ненасыщенные.

Номенклатура альдегидов. По номенклатуре ИЮПАК названия альдегидов образуют из названия главной углеводородной цепи, к которой прибавляют суффикс **-аль**. Нумерацию углеводородной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы.

Например:



пропаналь

Кроме того, используются исторические названия альдегидов которые образуют от названия кислот, в которые они превращаются при окислении.

Например:

Альдегид, при окислении которого образуется уксусная (ацетовая) кислота, называется уксусный альдегид (ацетальдегид) (табл. 3).

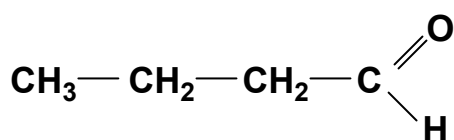
Таблица 3.

Первые представители гомологического ряда алифатических альдегидов

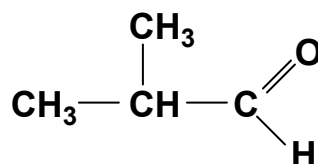
Формулы	Названия по ИЮПАК	Тривиальные названия
НСОН $\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$	метаналь	муравьиный альдегид, формальдегид
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$	этаналь	уксусный альдегид, ацетальдегид
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$	пропаналь	пропионовый альдегид
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$	бутаналь	масляный альдегид
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$	пентаналь	валериановый альдегид

Изомерия. Для альдегидов характерна структурная изомерия.

Например:



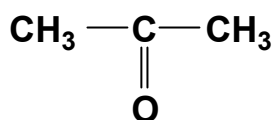
бутаналь
(масляный альдегид)



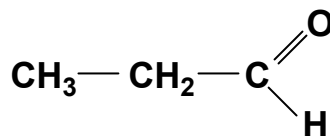
2-метилпропаналь
(изомасляный альдегид)

Альдегиды и кетоны, которые содержат одинаковое число атомов углерода, являются межклассовыми изомерами.

Например:



пропанон-2 (C₃H₆O)



пропаналь (C₃H₆O)

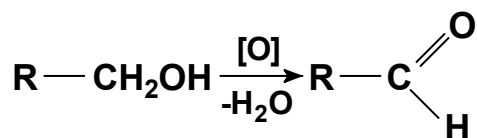
Физические свойства. Метаналь — газ, другие низшие представители гомологического ряда альдегидов (CH₃-COH, C₂H₅COH ... C₁₁H₂₃COH) и кетонов — жидкости, высшие (начиная с C₁₂H₂₅COH) — твердые вещества с характерным запахом. Альдегиды растворимы в органических растворителях, низшие альдегиды (с 1 – 3 атомами С) растворимы в воде, с увеличением числа атомов углерода растворимость альдегидов уменьшается. У альдегидов температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов, т.к. они не образуют водородных связей между молекулами.

Медико-биологическое значение: Альдегиды негативно влияют на нервную систему, раздражают кожу, вызывают аллергию. Среди них наиболее токсичен метаналь. Это канцерогенное вещество. Оно содержится в табачном дыме, попадает в воздух из некоторых видов древесностружечных плит.

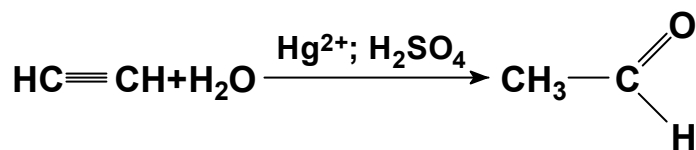
Способы получения альдегидов:

1. Окисление спиртов:

Первичные спирты под действием окислителей KMnO₄, K₂Cr₂O₇ и др. окисляются до альдегидов:



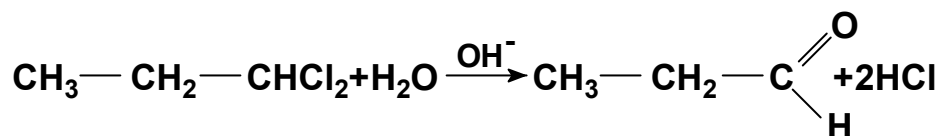
2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Из ацетилена образуется этаналь, другие алкины образуют кетоны:



ацетилен

этаналь

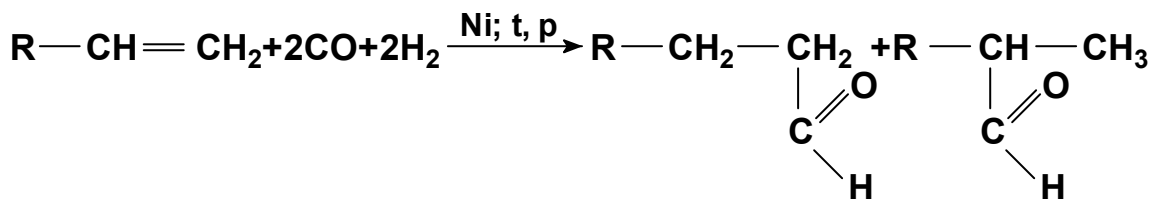
3. Гидролиз дигалогеналканов:



1,1-дихлорпропан

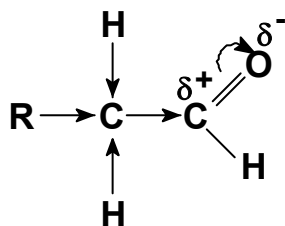
пропаналь

4. Взаимодействие алкенов с оксидом углерода (II) и водородом (оксосинтез):



Химические свойства:

Химические свойства альдегидов определяются наличием карбонильной группы (C=O). Двойная связь карбонильной группы поляризована. Поэтому для альдегидов характерны реакции присоединения по двойной связи.

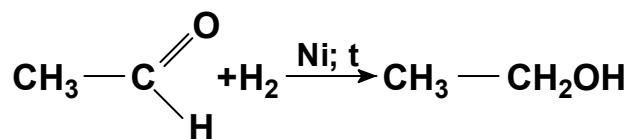


Карбонильная группа C=O повышает реакционную способность углеводородного радикала. Поэтому для альдегидов характерны реакции замещения атомов водорода при α-атоме углерода (ближайший к группе C=O атом углерода).

I. Реакции присоединения по двойной связи (C=O)

1. Гидрирование:

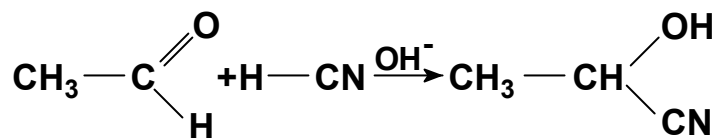
Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов.



этаналь

этанол

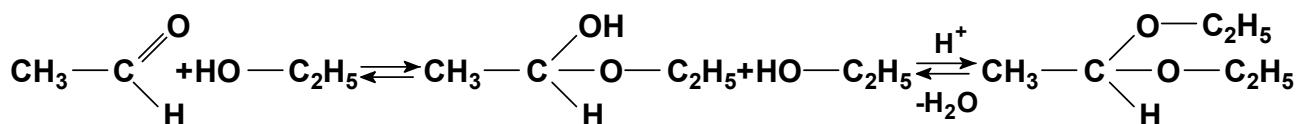
2. Присоединение синильной кислоты:



этаналь

гидроксинитрил

3. Присоединение спиртов:



этаналь

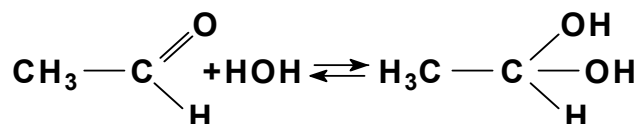
этанол

полуацеталь

ацеталь

4. Присоединение воды:

При растворении в воде альдегиды присоединяют молекулу воды по двойной связи и образуют гидраты.

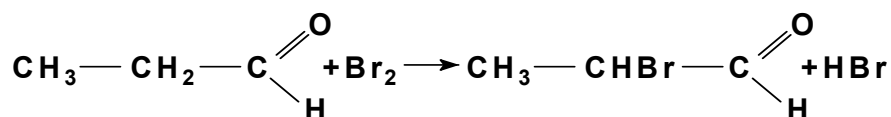


этаналь

гидрат этанала

II. Реакции замещения атома водорода при α-углеродном атоме

1. Галогенирование альдегидов и кетонов:



пропаналь

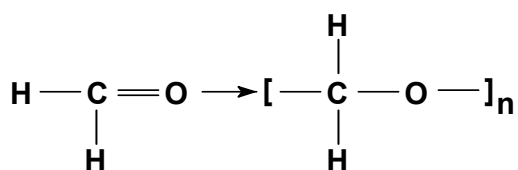
2-бромпропаналь

(α-бромпропионовый альдегид)

III. Реакции полимеризации

Полимеризация характерна только для альдегидов.

1. Линейная полимеризация:

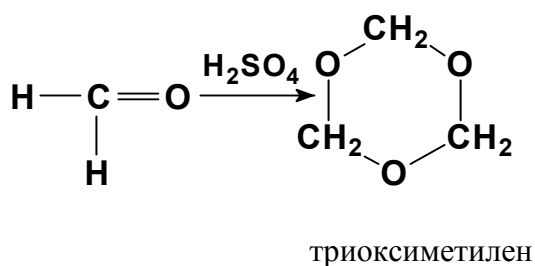


метаналь

параформ

(формальдегид)

2. Циклическая полимеризация:

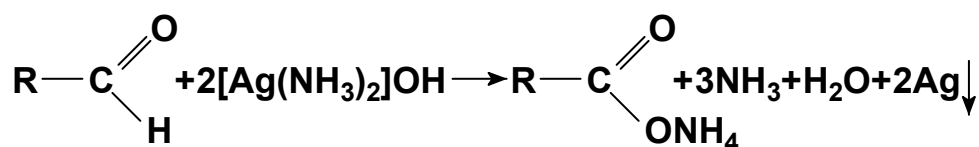


IV. Реакции окисления

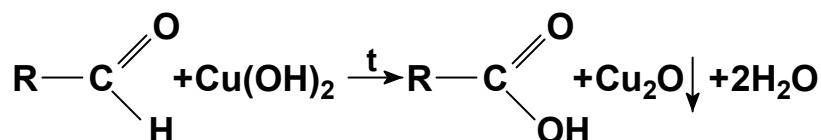
1. Окисление альдегидов:

Альдегиды окисляются легко даже под действием слабых окислителей.

а) окисление аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»):



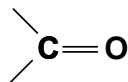
б) окисление гидроксидом меди (реактив Феллинга):



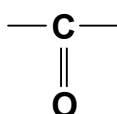
Применение: Метаналь, этаналь используются как растворители, а также как сырье для синтеза лекарственных препаратов. Формальдегид (муравьиный альдегид) (HCHO) – ядовитый газ, хорошо растворимый в воде. Раствор с его концентрацией 36 – 40 % называется формальдегидом и применяется для консервирования анатомических препаратов, т.к. с белками образует нерастворимые соединения. Метаналь используется для дубления кожи, получения формальдегидных смол и т.д., применяется для синтеза лекарственного препарата - уротропина (мочегонное средство). Ацетальдегид (уксусный альдегид – CH_3CHO) бесцветная жидкость хорошо растворимая в воде, применяется для получения уксусной кислоты, пластмасс, лекарственных средств.

5.4. Особенности строения и химического поведения кетонов.

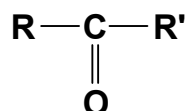
Кетоны (карбонильные соединения) — это производные углеводородов, которые содержат карбонильную группу внутри углеводородного радикала.



В кетонах карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Кетогруппа:

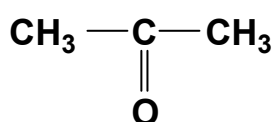


Общая формула гомологического ряда кетонов:



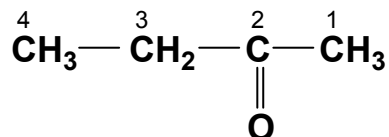
Номенклатура кетонов. По номенклатуре ИЮПАК называют главную углеводородную цепь и прибавляют суффикс **–он**, указывая цифрой положение кетогруппы (C=O). Атомы углерода нумеруют с того конца цепи, к которому ближе расположена кетогруппа.

По радикально-функциональной номенклатуре в алфавитном порядке называют углеводородные радикалы при кетогруппе и прибавляют слово **кетон**.



пропанон-2

диметилкетон (ацетон)

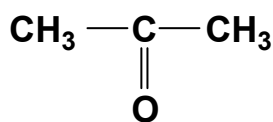


бутанон-2

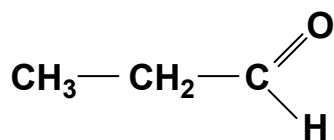
метилэтилкетон

Иногда используют тривиальное название кетонов, например — ацетон.

Изомерия. Для кетонов характерна структурная изомерия углеводородного скелета, *межклассовая* изомерия. *Например:*

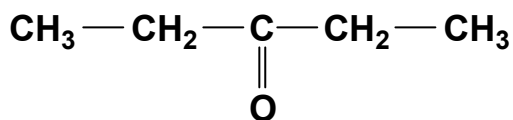


пропанон-2 (C₃H₆O)

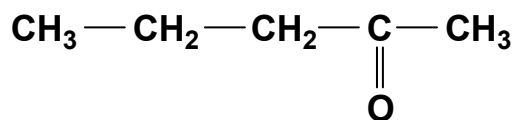


пропаналь (C₃H₆O)

Изомерия положения кето-группы:



пентанон-3

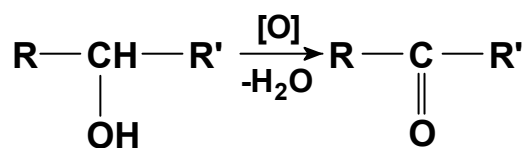


пентанон-2

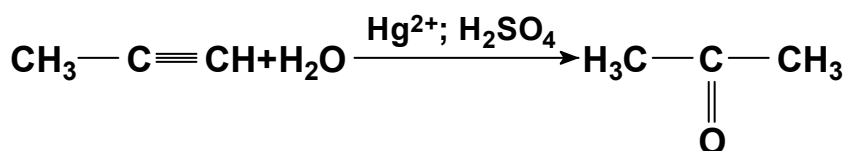
Физические свойства. Это вещества с характерным запахом, растворимы в органических растворителях, с увеличением числа атомов углерода их растворимость уменьшается. У кетонов температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов, т.к. они не образуют водородных связей между молекулами.

Способы получения кетонов:

1. Окисление вторичных спиртов:



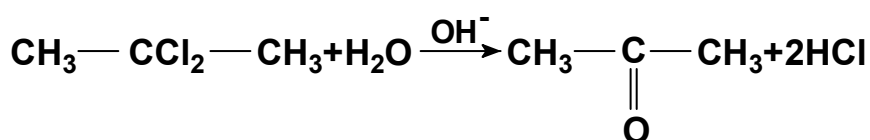
2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова):



пропин

ацетон

3. Гидролиз дигалогеналканов:



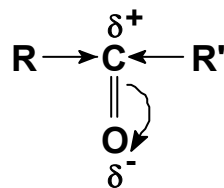
2,2-дихлорпропан

пропанон

Химические свойства:

В реакциях присоединения по двойной связи ацетоны менее активны, чем альдегиды, т.к. в молекуле кетона связь C=O менее поляризована из-за двух

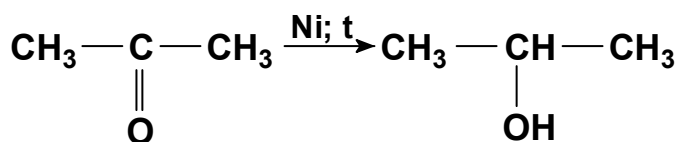
алкильных радикалов, которые отталкивают от себя электроны σ -связи.



Карбонильная группа $\text{C}=\text{O}$ повышает реакционную способность углеводородного радикала. Поэтому для кетонов, также как и для альдегидов характерны реакции замещения атомов водорода при α -атоме углерода (ближайший к группе $\text{C}=\text{O}$ атом углерода).

I. Реакции присоединения по двойной связи ($\text{C}=\text{O}$)

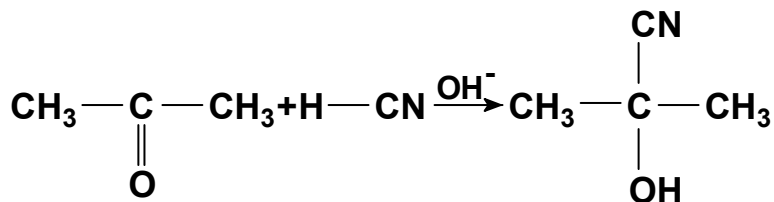
1. **Гидрирование:** кетоны восстанавливаются до вторичных спиртов.



пропанон

пропанол-2

2. **Присоединение синильной кислоты:**



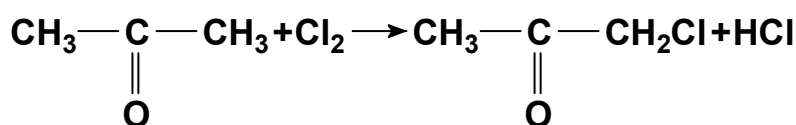
пропанон

гидроксинитрил

Кетоны из-за низкой реакционной способности со спиртами не реагируют, с водой не взаимодействуют.

II. Реакции замещения атома водорода при α -углеродном атоме

1. **Галогенирование** кетонов:



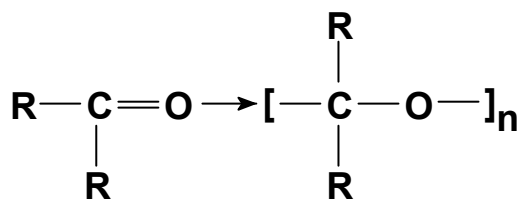
пропанон

хлорпропанон

III. Реакции полимеризации

Полимеризация характерна только для альдегидов.

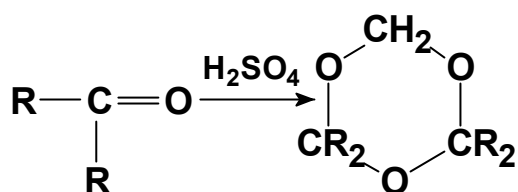
1. Линейная полимеризация:



кетон

поликетон

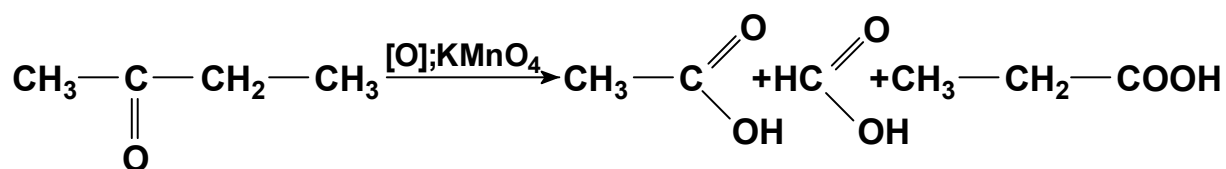
2. Циклическая полимеризация:



триоксиметилкетон

IV. Реакции окисления кетонов:

Кетоны окисляются только в присутствии сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). При этом разрываются связи C–C при кетогруппе и образуются карбоновые кислоты.



Применение: Ацетон и его гомологи используются как растворители.

Ацетон ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$) применяется в фармацевтическом синтезе, а также как растворитель красок, лаков, синтетических смол, используется в производстве ацетатного шелка, органического стекла, фото- и киноплёнки.

У больных сахарным диабетом в крови наблюдается аномально высокое содержание свободного ацетона. В основе такого состояния лежат нарушения жирового обмена и усвоения углеводов.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Определите общую формулу альдегидов:

а) $C_nH_{2n+2}COH$; б) $C_nH_{2n+1}COH$; в) $C_nH_{2n+2}O$; г) $C_nH_{2n}COH$.

2. Укажите вещества, необходимые для получения этанала:

а) этанол и калий перманганат; б) этанол и натрий гидроксид;

в) этанол и натрий; г) этанол и водород.

3. Укажите соединение, которое необходимо для получения карбоновой кислоты из альдегида: а) аргентум (I) оксид; б) сульфур (IV) оксид;

в) натрий гидроксид; г) этанол.

4. Определите правильное утверждение об альдегидах:

1) легко окисляются аргентум (I) оксидом; 2) все альдегиды хорошо растворяются в воде; 3) первый представитель гомологического ряда альдегидов при обычных условиях газообразный; 4) каждый альдегид имеет характерный цвет. а) 1, 2; б) 1, 3; в) 2, 4; г) 3, 4.

5. Установите последовательность применения реагентов и условий реакций для осуществления превращений: $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$. а) калий перманганат; б) водный раствор щелочи; в) купрум (II) оксид; г) хлор.

6. Укажите реакцию, с помощью которой получают альдегиды:

а) окисление спиртов; б) дегидратация спиртов;

в) гидролиз спиртов; г) гидратация алкенов.

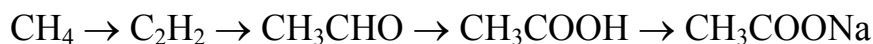
7. Укажите соединение, при помощи которого можно определить метаналь в растворе: а) калий гидроксид; б) аргентум (I) оксид; в) феррум (II) хлорид; г) купрум сульфат.

8. Определите реакцию, характерную для альдегидов: а) изменение окраски индикатора; б) восстановление; в) гидролиз; г) дегидратация.

9. Установите соответствие между реакцией, характерной для альдегидов, и необходимым для нее реактивом. Реакция: 1. «серебряного зеркала»; 2. восстановление до спиртов; 3. окисление до карбоновых кислот; 4. горение.

Реагент: а) Ag_2O ; б) H_2O ; в) H_2 ; г) $KMnO_4$; д) O_2 .

10. Установите последовательность применения реагентов, необходимых для осуществления превращений:



а) нагревание без доступа воздуха; б) водный раствор щелочи;

в) окислитель; г) вода в присутствии солей ртути.

11. Установите соответствие между тривиальным и международным по ИЮПАК названием альдегидов: *Тривиальное название:*

1. уксусный альдегид; 2. муравьиный альдегид;

3. масляный альдегид; 4. пропионовый альдегид.

Название по номенклатуре ИЮПАК:

а) метаналь; б) этаналь; в) пропаналь; г) бутаналь; д) пентаналь.

12. Определите общее свойство альдегидов и спиртов:

а) взаимодействие с натрием; б) наличие карбоксильной группы;

в) наличие гидроксильной группы; г) наличие карбонильной группы.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2-метилбутаналь; б) пропилэтилкетон; в) пентанон-2.

2. Приведите формулы структурных изомеров карбонильного соединения алифатического ряда, имеющего брутто-формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

3. Напишите схемы реакции получения *метанала*:

а) окисление метанола; б) гидролиз дихлорметана.

4. Напишите схемы реакций и укажите условия их проведения:

а) гидрирование пропанона; б) полимеризация метанала; в) окисление пропанала.

5. Напишите схемы взаимодействия *этанала* со следующими реагентами:

а) HCN б) CH_3OH в) H_2 г) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

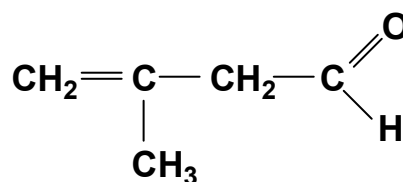
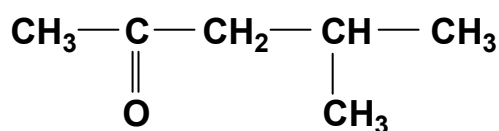
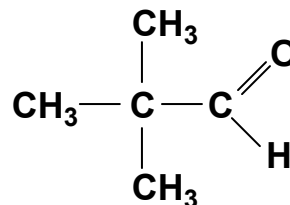
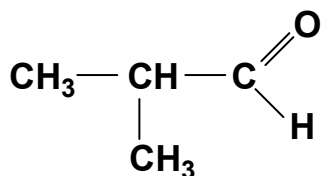
6. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2-метилпропаналь; б) метилпропилкетон; в) пропен-2-аль.

7. Напишите схемы реакций и укажите условия их проведения: а) бромирование пропаналя; б) полимеризация этанала; в) окисление пропанола-2.

8. Напишите схемы взаимодействия *пропаналя* со следующими реагентами: а) H_2O б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в) Cl_2 г) H_2 д) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

9. Назовите данные соединения по номенклатуре ИЮПАК:

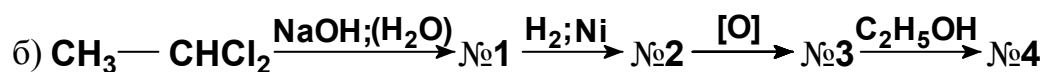
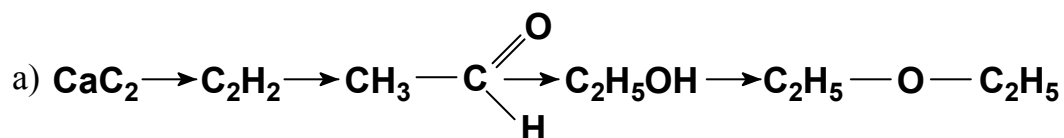


10. Приведите схему реакции замещения атома водорода при α -углеродном атоме в молекуле уксусного альдегида (ацетальдегида).

11. Приведите схемы реакций, характерных только для альдегидов:

а) присоединение спиртов; б) полимеризация; в) реакция «серебряного зеркала».

12. Напишите схемы данных превращений и назовите исходные вещества и продукты реакции:



ГЛАВА 6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ. ЖИРЫ.

6.1. Карбоновые кислоты.

Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, которые содержат карбоксильную группу —COOH .

Кислоты классифицируют по числу карбоксильных групп на монокарбоновые (содержат одну группу —COOH), дикарбоновые (-две), трикарбоновые (-три) и поликарбоновые.

По строению углеводородного радикала кислоты классифицируют на алифатические и ароматические. Среди алифатических кислот различают:

- насыщенные (алкановые) ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$),
- ненасыщенные (алкеновые ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$) и алкиновые ($\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$)).

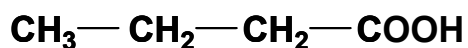
Общая формула гомологического ряда насыщенных монокарбоновых кислот R—COOH .

Номенклатура карбоновых кислот. По номенклатуре ИЮПАК название карбоновых кислот образуют из названия главной углеродной цепи, к которому прибавляют суффикс **-ановая** и слово **кислота**. Нумерацию главной углеводородной цепи начинают с атома карбоксильной группы (табл. 4).

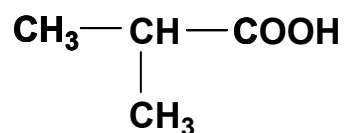
В номенклатуре карбоновых кислот широко используют тривиальные названия. Для многих карбоновых кислот наиболее употребляемыми являются тривиальные названия, которые связаны с природными источниками их получения. Так, муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, масляная – в коровьем масле, щавелевая – в соответствующем растении.

Изомерия. Для карбоновых кислот характерна структурная изомерия. Первые три представителя гомологического ряда изомеров не имеют.

Бутановая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ имеет два структурных изомера:



бутановая кислота
(масляная кислота)



2-метилпропановая кислота
(изомасляная кислота)

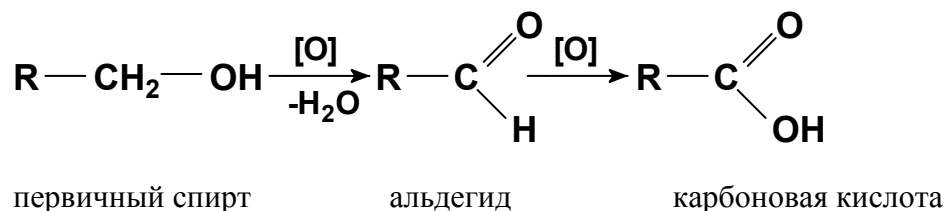
Таблица 4.

Некоторые представители гомологического ряда карбоновых кислот

Формула	Название по ИЮПАК	Тривиальное название	Название аниона
НСООН	Метановая кислота	муравьиная кислота	формиат
CH ₃ —COOH	Этановая	уксусная	ацетат
CH ₃ —CH ₂ —COOH	Пропановая	пропионовая	пропионат
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Бутановая	масляная	бутират
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Пентановая	валериановая	валериат
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Гексановая	капроновая	капронат
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Додекановая	лауриновая	лаурат
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Тетрадекановая	миристиновая	миристет
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Гексадекановая	пальмитиновая	пальмитат
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Октадекановая	стеариновая	стеарат
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Цис-9-октадеценовая	олеиновая	олеат

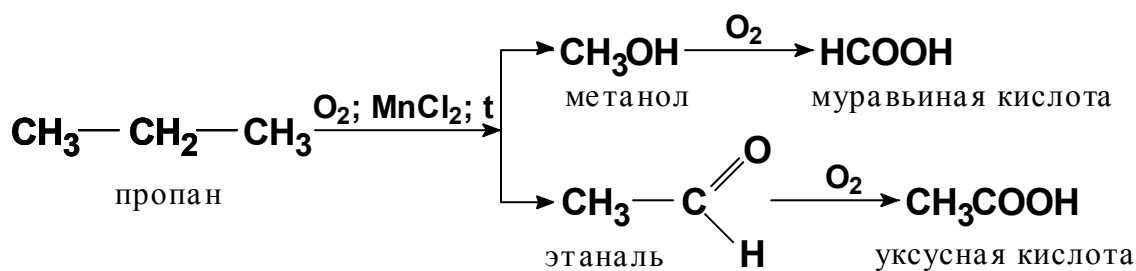
Способы получения:

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов:

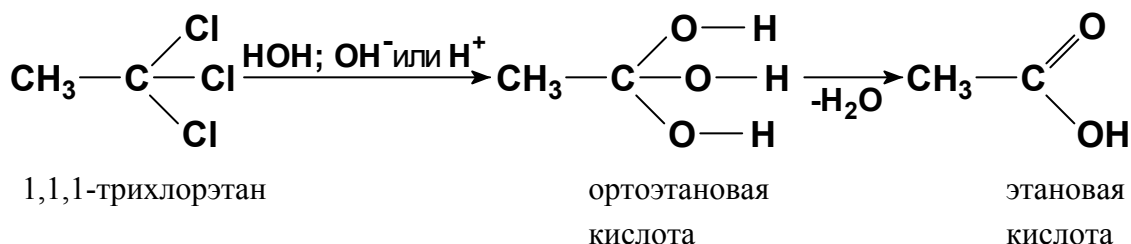


2. Окисление алканов:

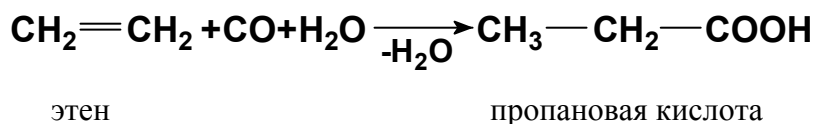
При температуре 150-200°C в присутствии солей марганца, хрома, свинца алканы окисляются до карбоновых кислот. При этом разрываются связи C—C:



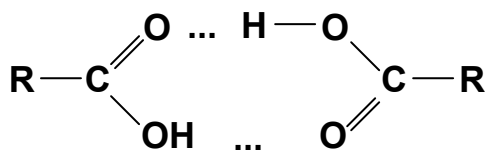
3. Гидролиз тригалогеналканов:



4. Взаимодействие алкенов с оксидом углерода (II) и водой:

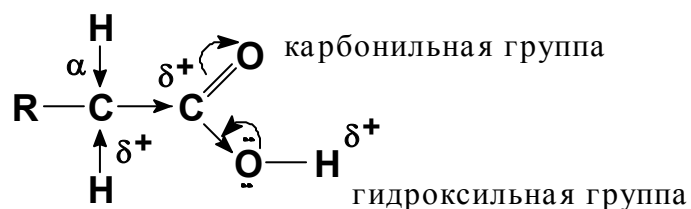


Физические свойства. Первые представители гомологического ряда карбоновых кислот ($\text{HCOOH} - \text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$) – жидкости. Метановая, этановая, пропановая кислоты хорошо растворимы в воде. Последующие представители малорастворимы в воде. Высшие карбоновые кислоты (начиная с $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$) – твердые вещества, нерастворимые в воде. Кислоты имеют высокие температуры кипения, так как между их молекулами образуется водородная связь.



Химические свойства:

Химические свойства карбоновых кислот определяются наличием карбоксильной группы ($-\text{COOH}$). Кислород карбонильной группы смещает на себя электронную плотность двойной связи и неподеленную пару электронов атома кислорода гидроксильной группы ($-\text{OH}$). Поэтому связь $\text{O}-\text{H}$ сильно поляризована и легко разрывается. Поэтому карбоновые кислоты имеют более сильные кислотные свойства, чем спирты.



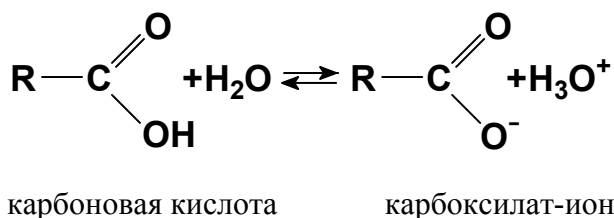
В то же время в карбонильной группе уменьшается частичный положительный заряд на атоме углерода по сравнению с альдегидами и кетонами. Поэтому карбоновые кислоты в отличие от альдегидов и кетонов не вступают в реакции присоединения по группе >C=O

Карбоксильная группа повышает реакционную способность углеводородного радикала. Поэтому для карбоновых кислот характерны реакции замещения атомов H при α -углеродном атоме.

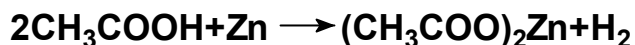
Для карбоновых кислот характерны реакции с разрывом связи O—H (кислотные свойства), с разрывом связи C—O, реакции замещения атомов водорода при α -углеродном атоме и реакции окисления.

I. Реакции с разрывом связи O—H (кислотные свойства)

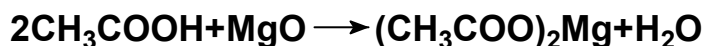
1. Диссоциация карбоновых кислот в водных растворах:



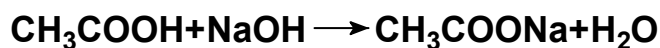
2. **Образование солей.** При взаимодействии с активными металлами, основными оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных металлов карбоновые кислоты образуют соли:



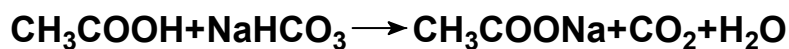
ацетат цинка



ацетат магния



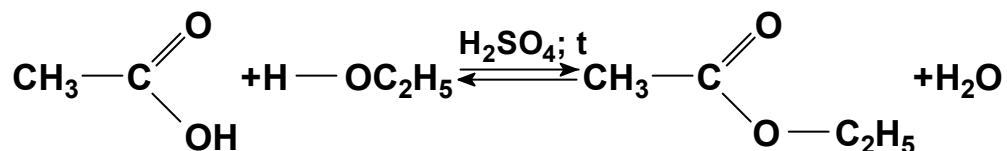
ацетат натрия



ацетат натрия

II. Реакции с разрывом связи C—O

1. Образование **сложных эфиров** со спиртами (реакция **этерификации**):



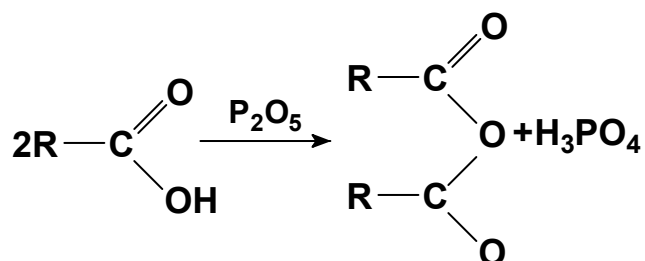
уксусная
кислота

этиловый
спирт

этилацетат

2. Образование **ангидридов** (реакция межмолекулярной дегидратации):

Карбоновые кислоты в присутствии водоотнимающих средств (P_2O_5) образуют ангидриды:

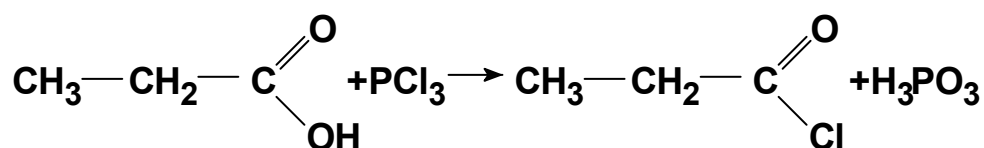


карбоновая кислота

ангидрид карбоновой кислоты

3. Образование **галогенангидридов** (реакция с галогенирующими реагентами).

При взаимодействии карбоновых кислот с PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , SOCl_2 образуются галогенангидриды карбоновых кислот:

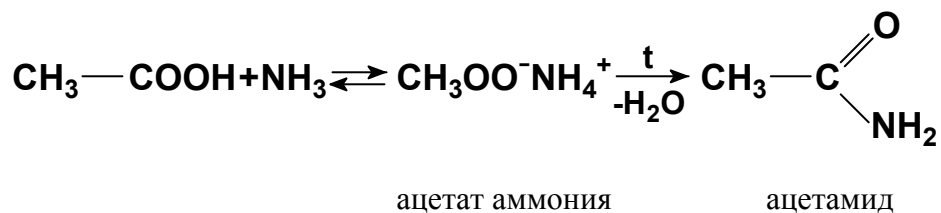


пропановая кислота

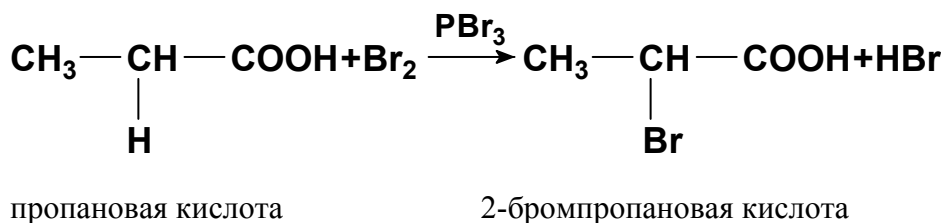
хлорангидрид пропановой кислоты
(пропионилхлорид)

4. Образование **амидов** (реакция с аммиаком).

При взаимодействии карбоновых кислот с NH_3 образуются аммониевые соли, которые при нагревании отщепляют воду и образуют амиды:

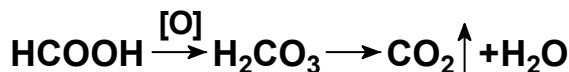


III. Реакция замещения водорода при α -углеродном атоме



IV. Реакции окисления

Карбоновые кислоты устойчивы к действию окислителей. Только муравьиная кислота легко окисляется до угольной кислоты (H_2CO_3):

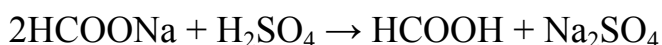


Особенности строения и свойств муравьиной и уксусной кислот:

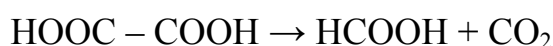
Муравьиная (метановая) кислота (HCOOH) – бесцветная жидкость с резким запахом, является наиболее реакционно способной из насыщенных карбоновых кислот. Муравьиная кислота имеет некоторые специфические свойства, связанные с наличием в ее молекуле не только карбоксильной, но и карбонильной группы. Поэтому муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала», т.е. также как альдегиды проявляет восстановительные свойства:

$$\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Получение муравьиной кислоты:

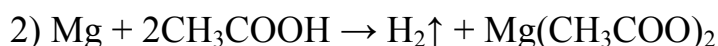
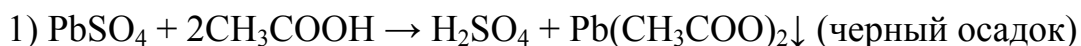


2) При нагревании щавелевой кислоты:



Уксусная (этановая) кислота (CH_3COOH) – бесцветная жидкость с характерным запахом. Бесцветная уксусная кислота имеет температуру кипения $118,5^\circ\text{C}$ и температуру плавления $16,5^\circ\text{C}$. При охлаждении она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, за что получила название ледяной. В продажу уксусная кислота поступает в виде 70 – 80 % раствора (уксусная эссенция) или 5 - 8 % раствора (столовый уксус).

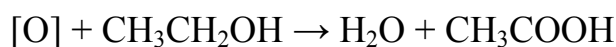
Качественные реакции на ацетат-ион (CH_3COO^-):



Уксусная кислота и ее производные, в частности, ацетаты представляют собой структурную единицу, из которой построены многие сложные биомолекулы, например, гормоны, липиды и др.

Получение уксусной кислоты:

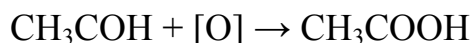
1) Уксусную кислоту для пищевых целей получают уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих спирт (вино)



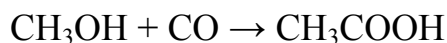
2) Синтетическую уксусную кислоту для химической промышленности получают: а) окислением бутана



б) окислением ацетальдегда



в) синтезом из метанола и оксида углерода (II)



Применение: Карбоновые кислоты широко используются в химической промышленности (муравьиная кислота для получения пестицидов; уксусная кислота – как растворитель и в производстве искусственных волокон, лекарственных веществ, пищевого уксуса (9%-й раствор CH_3COOH) и уксусной эссенции (70-80%-й раствор CH_3COOH); пропионовая кислота – для получения витаминов, душистых веществ, гербицидов и т.д.). Стеариновая, пальмитиновая и олеиновая кислоты входят в состав природных и искусственных жиров.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Определите общую формулу насыщенных одноосновных карбоновых кислот: а) $C_nH_{2n}COOH$; б) $C_nH_{2n}O_2$; в) $C_nH_{2n+1}COOH$; г) $C_nH_{2n+1}O_2$.

2. Укажите вещества, необходимые для получения этановой кислоты:

а) этаналь и пропановая кислота; б) этаналь и натрий; в) этаналь и калий перманганат; г) этаналь и водород.

3. Укажите соединение, при помощи которого можно определить уксусную кислоту в растворе:

а) калий гидроксид; б) аргентум (I) оксид; в) лакмус; г) фенолфталеин.

4. Укажите общий признак между альдегидами и карбоновыми кислотами: а) взаимодействие с натрием; б) взаимодействие с натрий гидроксидом; в) наличие двойной связи между атомами углерода и атомом кислорода; г) наличие гидроксигруппы в составе.

5. Укажите соединение, с которым взаимодействуют карбоновые кислоты: а) этин; б) натрий карбонат; в) альдегиды; г) феррум (III) хлорид.

6. Укажите правильное утверждение о карбоновых кислотах:

а) кислоты получают реакцией Кучерова; б) вступают в реакции этерификации; в) содержат только неразветвленный углеродный скелет; г) функциональная группа карбоновых кислот – карбонильная.

7. Установите соответствие между названием карбоновой кислоты и названием аниона ее соли: *Название кислоты:* 1. метановая; 2. этановая; 3. пропановая; 4. бутановая. *Название аниона соли:* а) бутират; б) формиат; в) валерат; г) етаноат; д) пропионат.

8. Определите генетическую цепь получения этановой кислоты:

а) хлорэтан; б) этаналь; в) этанол; г) этан.

9. Установите последовательность увеличения силы карбоновых кислот:

а) этановая; б) пропановая; в) трихлорэтановая; г) хлорэтановая.

10. Установите последовательность применения реагентов для осуществления превращений:



а) метанол с сульфатной кислотой; б) окислитель; в) водный раствор щелочи; г) натрий гидроксид.

11. Укажите вещество, из которого можно получить уксусную кислоту в одну стадию: а) этаналь; б) хлорэтан; в) дихлорэтан; г) этиленгликоль.

12. Определите реакцию, нехарактерную для карбоновых кислот:

а) восстановления; б) этерификации; в) нейтрализации; г) гидролиза.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ:

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,2-диметилпропановая кислота;

б) 3-метилбутановая кислота;

в) 2-метилпропановая кислота.

2. Приведите формулы структурных изомеров *карбоновой кислоты*, имеющей брутто-формулу $C_4H_8O_2$ и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

3. Напишите схемы реакций получения уксусной кислоты:

а) окисление этанола;

б) гидролиз 1,1,1-трихлорэтана.

4. Напишите схемы реакций и укажите условия их проведения:

а) реакция этерификации уксусной кислоты с метиловым спиртом;

б) реакция межмолекулярной дегидратации уксусной кислоты;

в) реакция образования хлорангидрида уксусной кислоты.

5. Напишите реакции взаимодействия уксусной кислоты со следующими реагентами:

а) MgO б) C_2H_5OH в) P_2O_5 г) NH_3 д) Br_2

6. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2,2-диметилбутановая кислота;

б) 2-хлор-3-метилпентановая кислота;

в) трихлоруксусная кислота.

7. Напишите схемы реакций окисления:

а) пропанола-1;

б) 3-метилбутаналь.

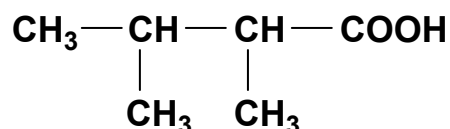
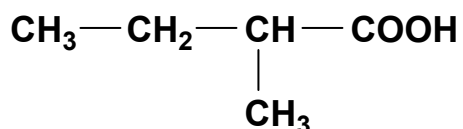
8. Напишите схемы реакций и укажите условия их проведения:

а) реакция образования соли уксусной кислоты с гидроксидом натрия;

б) реакция образования амида уксусной кислоты;

в) реакция образования сложного эфира уксусной кислоты с этиловым спиртом.

9. Назовите данные соединения по номенклатуре ИЮПАК:

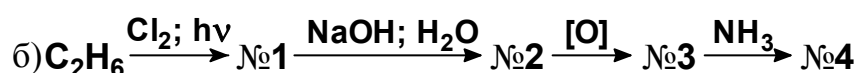
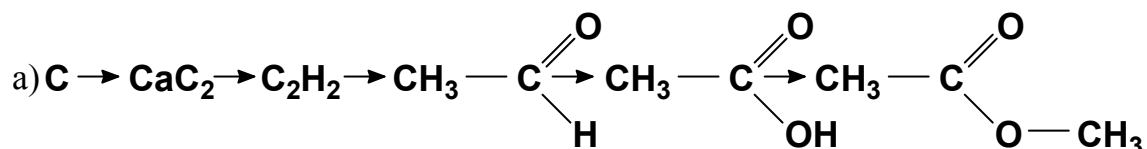


10. Напишите схемы реакций образования солей муравьиной кислоты со следующими реагентами:

а) Mg б) ZnO в) KOH г) K₂CO₃

11. Приведите схему реакции замещения атома водорода при α-углеродном атоме в молекуле пропановой (пропионовой) кислоты.

12. Напишите схемы данных превращений и назовите исходные вещества и продукты реакций:



в) метан → этан → этен → этан → этаналь → этановая кислота

6.2. Сложные эфиры. Жиры. Мыла.

Сложные эфиры – это производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа –ОН замещена на остаток спирта или фенола –OR₁.
Общая формула сложных эфиров R—COO—R₁.

Жиры (триглицериды) – это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших (высокомолекулярных) жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и др.). Общая формула жиров:

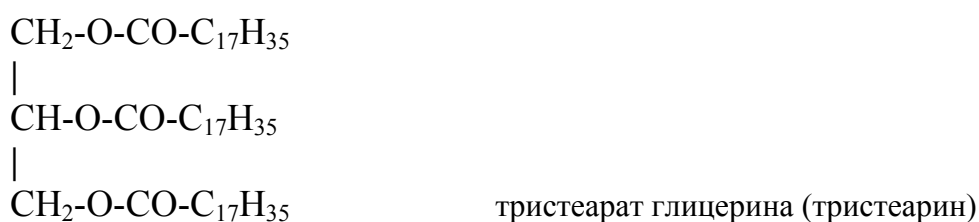


Триглицериды могут включать остатки разных или одинаковых кислот (R₁=R₂=R₃). Радикалы R₁, R₂, R₃ могут быть насыщенными и ненасыщенными.

В составе природных твердых жиров преимущественно содержатся остатки насыщенных жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой), в составе жидких жиров (масел) – остатки ненасыщенных жирных кислот (олеиновой и др.). Природные жиры животного происхождения, как правило, - твердые вещества. Растительные жиры (масла) - обычно жидкости.

Номенклатура сложных эфиров и жиров. Сложные эфиры называют по спирту и исходной кислоте. По номенклатуре ИЮПАК название сложных эфиров образуют из названия углеводородного радикала спирта и названия аниона карбоновой кислоты, например: HCOOCH₃ – метиловый эфир муравьиной кислоты (метилформиат); H₃C-COO-C₂H₅ – этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)

Тривиальные названия жиров образуют из корня названия соответствующих жирных кислот с добавлением суффикса –**ин**.

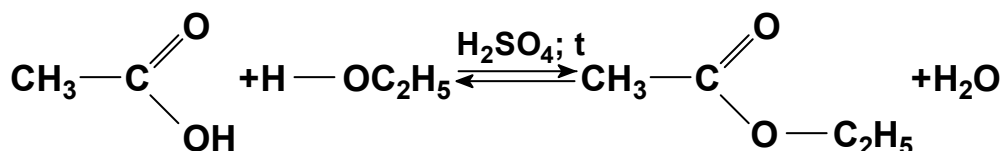


Медико-биологическое значение: Жиры содержатся во всех клетках живых организмов и принимают участие в разнообразных физиологических и биохимических процессах.

Жиры являются ценным энергетическим материалом. Суточная потребность взрослого человека в жирах – около 70 г, что обеспечивает примерно 30% суточной калорийности пищи. Биологическим преимуществом жиров, как энергетических источников, есть также их способность образовывать значительные энергетические резервы в виде жировых включений. Являясь продуктами питания, жиры в организме человека гидролизуются с выделением энергии. Избыток жиров откладывается в подкожном слое и защищает организм человека и животных от механических повреждений и перепадов температур. Подкожные жиры являются энергетическим «депо» и расходуются при выполнении физических нагрузок, при отсутствии пищи и т.д.

Способы получения:

1. Реакция этерификации между спиртом и карбоновой кислотой:



уксусная
кислота
CH₃-OH

этиловый
спирт

этилацетат

CH₂-OH

CH₂-O-CO-R

|

|

CH-OH

+ 3R-COOH → CH-O-CO-R + 3HON

|

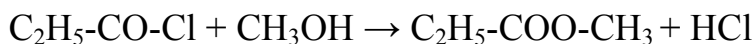
|

CH₂-OH

CH₂-O-CO-R триглицерид

глицерин высокомолекулярные жирные кислоты

2. Реакция спиртов с производными карбоновых кислот - ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот:



хлорангидрид

метанол

метилэфир пропионовой кислоты

пропионовой кислоты

(метилпропионат)

3. Жиры получают из животного и растительного сырья.

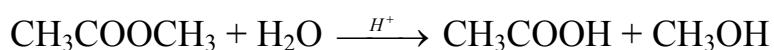
Физические свойства. Сложные эфиры карбоновых кислот - бесцветные жидкости, реже – кристаллические вещества с приятным фруктовым запахом; высшие сложные эфиры – воскообразные вещества, малорастворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях

Животные жиры, содержащие остатки *насыщенных* жирных кислот, (тристеараты) – твердые вещества; растительные жиры (масла), содержащие остатки *ненасыщенных* жирных кислот (триолеаты) – жидкие. Жиры не имеют четкой температуры плавления, а плавятся в широком диапазоне температур, т.к. представляют собой смесь триглицеридов разных жирных кислот, а не индивидуальное вещество. Например, сливочное масло - олеопальмитобутират глицерина, т.е. молекулы образованы олеиновой, пальмитиновой, масляной кислотами. Все жиры не растворимы в воде, но растворяются в органических растворителях.

Химические свойства сложных эфиров:

Химические свойства сложных эфиров определяются наличием функциональной группы (—COO—). Главное химическое свойство сложных эфиров – гидролиз в кислой и щелочной среде.

1. Гидролиз сложных эфиров в кислой среде

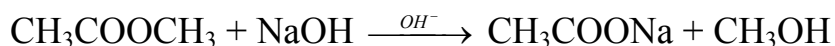


метилацетат

уксусная кислота метанол

2. Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде

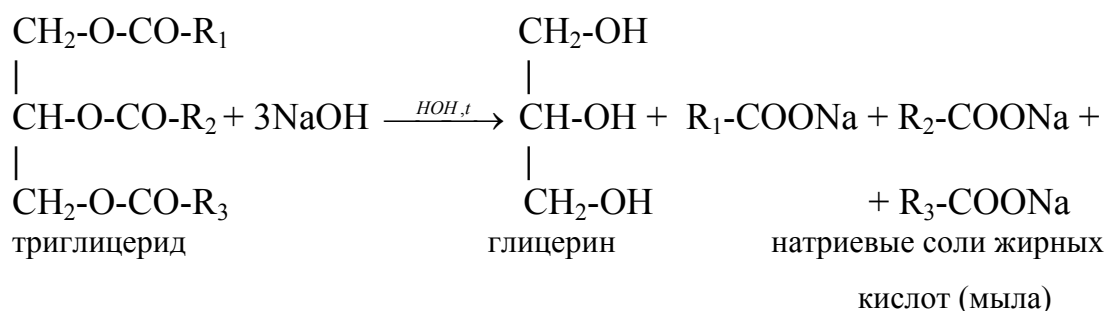
При взаимодействии щелочей со сложными эфирами, карбоновые кислоты, входящие в их состав, образуют соли:



метилацетат

ацетат натрия метанол

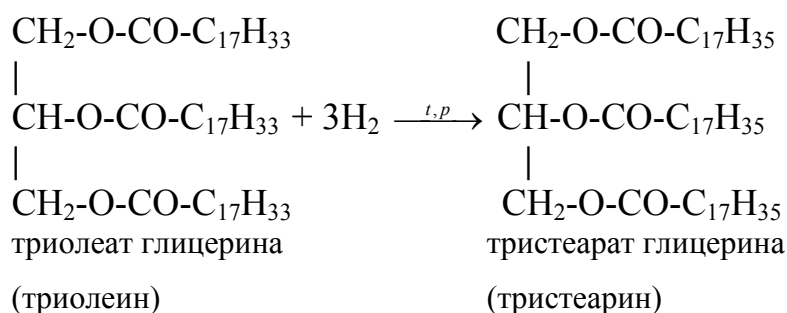
Гидролиз жиров в щелочной среде (реакция омыления). В результате взаимодействия жиров со щелочами образуется глицерин и натриевые (калиевые) соли жирных кислот (мыла). Поэтому реакция щелочного гидролиза жиров называется реакцией омыления.



Мыла – это соли высших жирных кислот, преимущественно стеариновой и пальмитиновой.

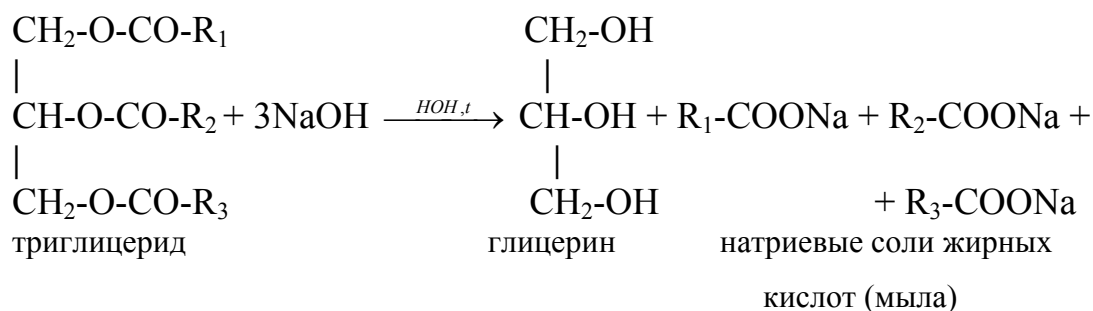
3. Гидрирование (гидрогенизация) жидких жиров

Жидкие жиры (растительные масла), как глицериды ненасыщенных кислот, вступают в реакцию гидрирования и превращаются в твердые жиры. В частности, таким образом в пищевой промышленности получают маргарин. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи между 9 и 10 атомами углерода олеиновой кислоты:

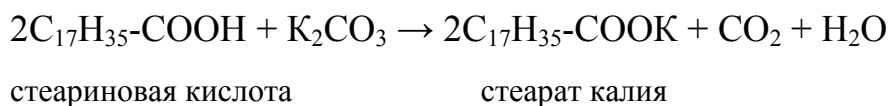


Способы получения:

1. Гидролиз жиров в щелочной среде (реакция омыления):



2. Взаимодействие жирных кислот со щелочами и карбонатами щелочных металлов:



Калиевые соли жирных кислот образуют жидкое мыло, натриевые – твердое мыло.

Применение: Многие сложные эфиры, имея приятный запах, используются в косметической и пищевой промышленности.

Жиры широко используются в пищевой, парфюмерно-косметической промышленности, медицине и фармации.

Мыла (натриевые и калиевые соли жирных кислот) применяются в составе разнообразных моющих, косметических и лекарственных средств.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Укажите общую формулу сложных эфиров:
а) $R - COR_1$; б) $R - COOR_1$; в) $R - COH$; г) $R - O - R_1$.
2. Укажите вещества, необходимые для получения этилформиата:
а) этановая кислота и этанол; б) метановая кислота и метанол;
в) этановая кислота и метанол; г) метановая кислота и этанол.
3. Укажите вещества, необходимые для получения метилэтаната:
а) этановая кислота и пропанол; б) этановая кислота и метанол;
в) этановая кислота и этанол; г) метановая кислота и пропанол.
4. Укажите общее свойство для жидких эфиров:
а) чрезвычайно низкая температура кипения; б) взаимодействие с натрием; в) хорошая растворимость в воде; г) неприятный цвет.
5. Укажите общее свойство для жиров:
а) при обычных условиях - жидкость; б) взаимодействие с калием;
в) нерастворимость в воде; г) приятный запах.
6. Укажите соединение, которое образуется при взаимодействии этилэтаноата с калий гидроксидом:
а) калий формиат; б) калий этилат; в) калий оксид; г) калий этаноат.
7. Укажите название насыщенной карбоновой кислоты:
а) линолевая; б) стеариновая; в) олеиновая; г) линоленовая.
8. Укажите соединение, которое является мылом:

а) калий стеарат; б) натрий фенолят; в) калий ацетат; г) калий этанолят.

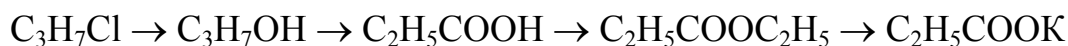
9. Укажите правильное утверждение для жиров:

а) состоят из молекул аминокислот; б) взаимодействуют с натрием;
в) имеют характерную окраску; г) являются эфирами глицерина и высших жирных кислот.

10. Укажите правильное утверждение для мыл:

а) образуются глицерином и высшими карбоновыми кислотами;
б) жидкие мыла являются солями калия, а твердые - натрия; в) образуются карбоновыми кислотами с числом атомов карбона, не более 5; г) чрезвычайно трудно растворяются в воде.

11. Установите последовательность применения реагентов для осуществления превращений:



а) этанол с сульфатной кислотой; б) калий гидроксид; в) окислитель;
г) водный раствор щелочи.

12. Установите генетическую цепь получения калий стеарата:

а) тристеарат глицерина; б) стеариновая кислота; в) триолеат глицерина;
г) глицерин.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) метилпропионат; б) бутилацетат; в) этилформиат; г) трипальмитат глицерина.

2. Напишите схемы реакций уксусной кислоты: а) с метанолом; б) с бутанолом.

3. Напишите схему реакции этерификации муравьиной кислоты с этиловым спиртом и укажите условия ее проведения.

4. Напишите схему реакции этерификации олеиновой кислоты глицерином, укажите условия ее проведения.

5. Напишите схему реакции между хлорангидридом уксусной кислоты и

пропанолом-1, укажите условия ее проведения.

6. Напишите реакцию взаимодействия метилацетата с HCl .

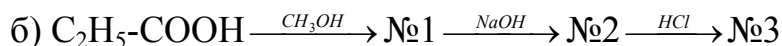
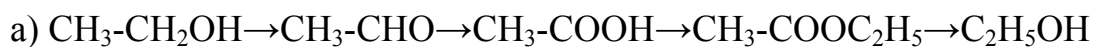
7. Напишите реакцию взаимодействия метилацетата с KOH .

8. Напишите реакцию гидролиза трипальмитата глицерина с KOH .

9. Напишите реакцию взаимодействия пальмитиновой кислоты с Na_2CO_3 .

10. Напишите реакцию взаимодействия стеариновой кислоты с NaOH .

11. Напишите схемы данных превращений, назовите исходные вещества и продукты реакций:



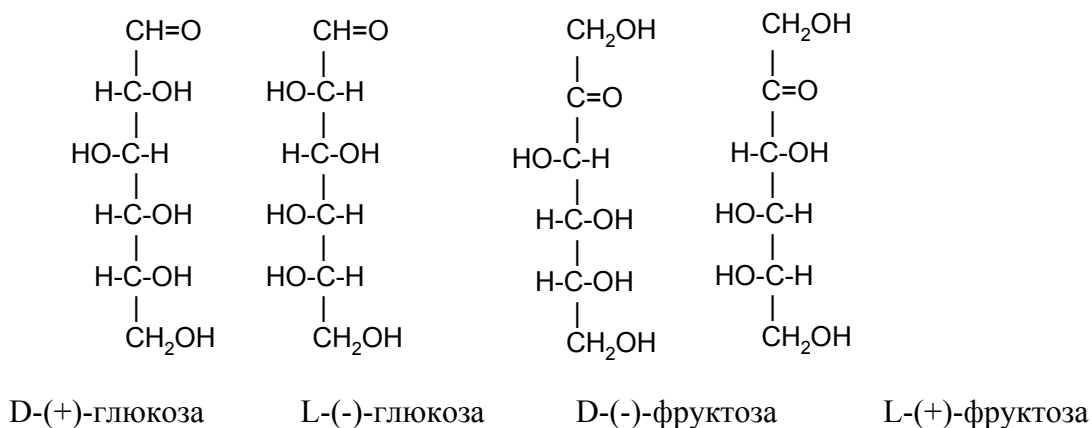
12. Напишите схемы данных превращений: глицерин \rightarrow трипальмитат глицерина \rightarrow пальмитиновая кислота \rightarrow пальмитат натрия

ГЛАВА 7. УГЛЕВОДЫ.

7.1. Строение и химические свойства моносахаридов. Глюкоза и фруктоза.

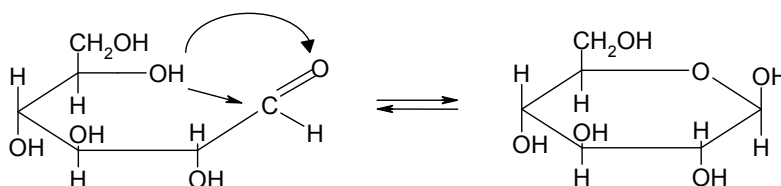
Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входят неразветвлённый углеродный скелет, несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, а с кетогруппой – *кетозами*. По числу атомов углерода моносахариды делятся на триозы, тетразы, пентозы, гексозы. Общая формула $C_n(H_2O)_m$.

Изомерия: Моносахаридам характерна межклассовая изомерия. Глюкоза и фруктоза – изомеры, отличающиеся функциональными группами: глюкоза – альдоза, фруктоза – кетоза. Все эти вещества содержат ассимметрические атомы углерода, т.е. атомы углерода, связанные с четырьмя разными заместителями (в структурных формулах обозначаются звездочками). Поэтому они проявляют оптическую активность и могут существовать в виде оптических мзомеров. Знак в скобках в названии углевода обозначает направление вращения плоскости поляризации света: (-) обозначает левое вращение, (+) – правое вращение. Буква D перед знаком вращения означает, что во всех этих веществах асимметрический атом углерода, наиболее удалённый от карбонильной группы, имеет такую же конфигурацию, что и глицериновый альдегид. Углеводы с противоположной конфигурацией относятся к L-ряду.

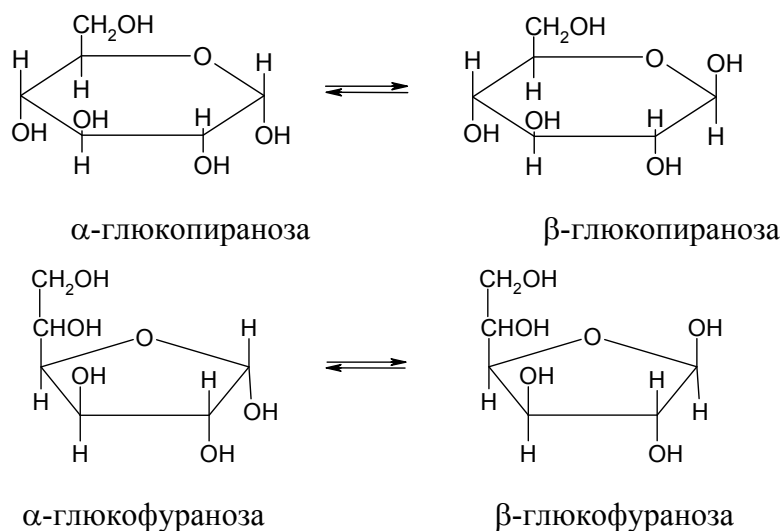


Углеводы D- и L-ряда – зеркальные изомеры, которые называются энантиомеры. Большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

В водном растворе моносахаридов не все молекулы пребывают в линейной форме. Происходит изомеризация, в результате чего открытая форма превращается в циклические. Например, в водном растворе существует динамическое равновесие пяти различных форм глюкозы – одной линейной и четырёх циклических. Образование циклической формы возможно за счёт внутримолекулярного взаимодействия альдегидной группы с гидроксигруппой при 4-м или 5-м атомах углерода:



Так как карбонильная группа имеет плоскостное строение, возможно два направления атаки, в результате чего вновь образованная гидроксигруппа может быть направлена вверх (β -форма), либо вниз (α -форма) относительно плоскости цикла.



В наименовании соответствующих циклических форм указывается положение вновь образованной (полуацетальной) гидроксильной группы (α - или β -) и тип цикла (фуран – пятичленный цикл с одним атомом кислорода, пиран – аналогичный шестичленный цикл). Функциональным определением класса углеводов по международной номенклатуре является окончание **–оза**.

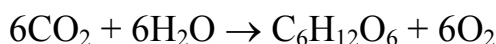
Группу ОН при первом углеродном атоме в циклической форме называют гликозидным (полуацетальным) гидроксилом.

Физические свойства: глюкоза $C_6H_{12}O_6$ представляет собой белые кристаллы, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде.

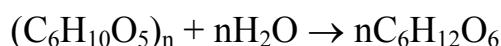
Медико-биологическое значение: при окислении глюкозы выделяется энергия, которая используется организмом на выполнение своих разнообразных функций (сокращение мышц, синтез специфических веществ организма, секреция и т.д.). Глюкоза входит в состав жидкостей-кровезаменителей.

Получение:

а) **в природе** (ферментативная реакция фотосинтеза):

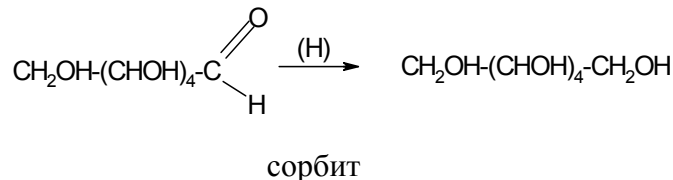


б) **в промышленности** (гидролиз крахмала или целлюлозы):

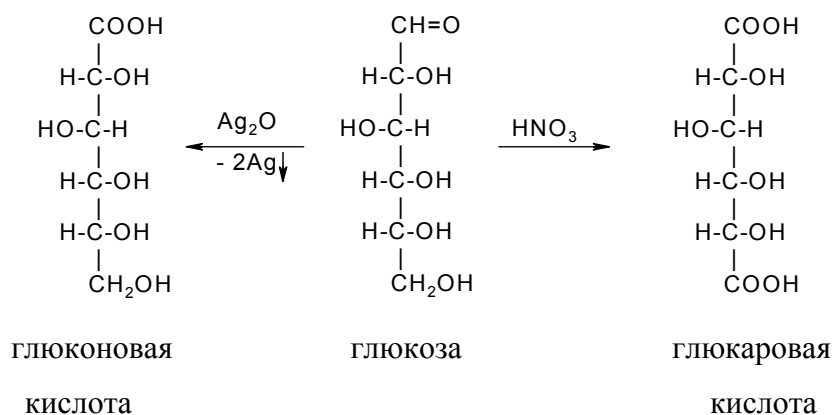


Химические свойства:

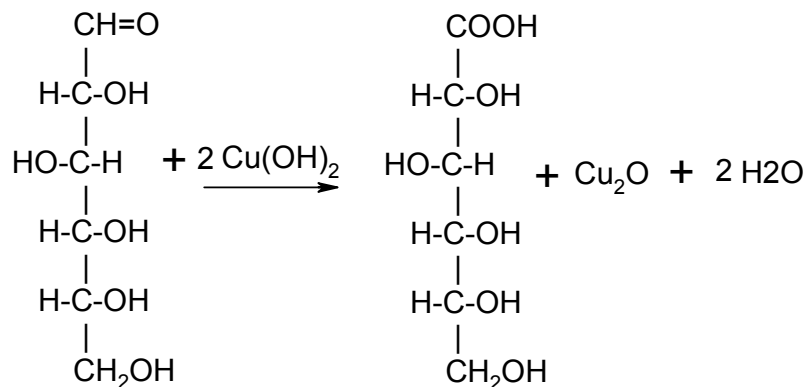
а) **восстановление:**



б) **окисление:** при действии слабых окислителей (Ag_2O) альдегидная группа окисляется до карбоксильной – образуется глюконовая кислота (реакция «серебряного зеркала»), сильные окислители (HNO_3) помимо альдегидной группы окисляют также и первичную гидроксигруппу – образуется глюкаровая кислота:

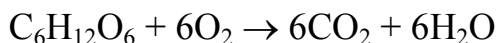


Глюкоза также может окисляться под действием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании:



Реакции окисления аммиачным раствором оксида серебра и купрум (II) гидроксидом доказывают, что глюкоза содержит альдегидную группу.

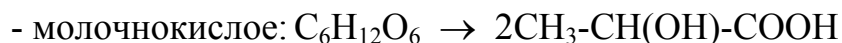
Полное окисление глюкозы – горение:



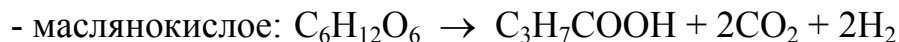
в) **комплексобразование** с $\text{Cu}(\text{OH})_2$: так как глюкоза – это многоатомный спирт, она на холоду растворяет свежесосажденный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием внутрикомплексного (хелатного) соединения ярко-синего цвета (см. «спирты»).



спирт

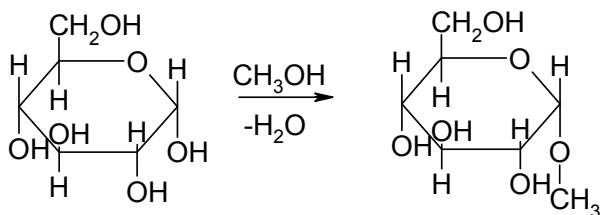


молочная кислота

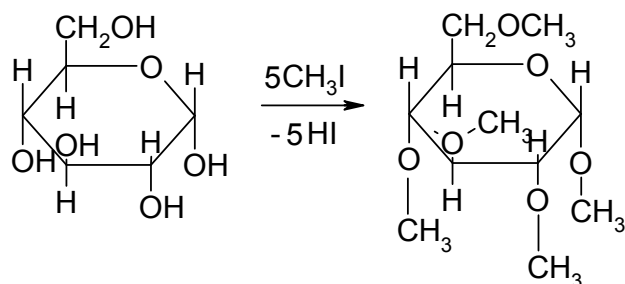


масляная кислота

д) **образование эфиров**: при действии спиртов в присутствии каталитических количеств хлороводорода гликозидный гидроксил (как наиболее активный) замещается на группу OR и образуются соединения по типу простых эфиров, именуемыми гликозидами:



При действии более жестких реагентов, например CH_3I , образуются простые эфиры по всем гидроксигруппам:



Как спирт, глюкоза может вступать в реакцию этерификации (образование сложного эфира) как с органическими, так и неорганическими кислотами.

Применение глюкозы: глюкоза применяется в медицине для внутривенного вливания, на её основе приготовлены многие лечебные препараты. Применяют глюкозу в качестве питательного вещества, укрепляющего средства.

Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – кетоспирт, изомер глюкозы. Содержится во многих фруктах, плодах, меде. Другое название – фруктовый сахар. Аналогично глюкозе может существовать в линейной и циклических формах. Из циклических форм (пиранозных и фуранозных) более устойчивыми являются фуранозные.

Физические свойства: белое кристаллическое вещество сладкого вкуса (более сладкая, чем глюкоза и сахароза), хорошо растворима в воде.

Химические свойства:

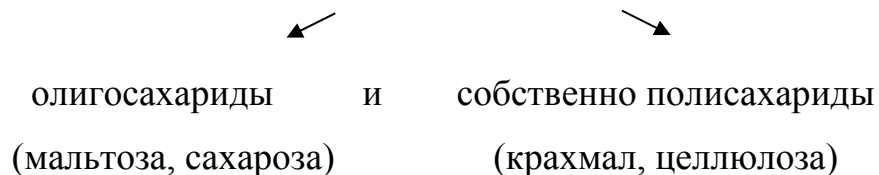
Фруктоза не даёт реакцию «серебряного зеркала», так как не имеет альдегидной группы, в остальном её химические свойства аналогичны свойствам глюкозы.

Применение фруктозы: как питательное вещество в диетотерапии сахарного диабета; как сырьё в пищевой промышленности и органическом синтезе.

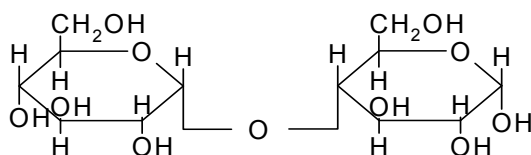
7.2. Особенности строения и свойств полисахаридов. Крахмал.

Целлюлоза.

Полисахариды делятся на:

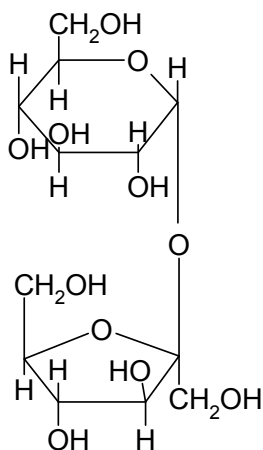


Мальтоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) – сахароподобный дисахарид, построенный из двух молекул глюкозы, находящихся в α -пиранозной форме. Одна молекула глюкозы объединяется с другой при помощи полуацетальной гидроксильной группы, вторая реагирует спиртовой гидроксильной группой при четвёртом атоме углерода. Являясь димером глюкозы, мальтоза, в то же время, является мономером крахмала.



Химические свойства заключаются в том, что в молекуле мальтозы сохраняется полуацетальный гидроксил, поэтому в растворе она частично превращается в открытую альдегидную форму и вступает в реакции, характерные для альдегидов, в частности, в реакцию «серебряного зеркала». Благодаря этому мальтозу относят к классу *восстанавливающих* дисахаридов (восстанавливает Ag_2O). Даёт качественную реакцию на многоатомные спирты – синее окрашивание с раствором $Cu(OH)_2$. При гидролизе мальтозы образуется глюкоза.

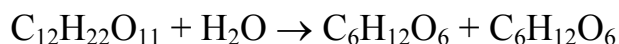
Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) – свекловичный или тростниковый сахар, состоит из молекул α -глюкопиранозы и фруктозы в β -фуранозной форме, соединённых посредством полуацетальных гидроксигрупп.



Физические свойства: белое кристаллическое вещество сладкого вкуса (более сладкое, чем глюкоза), хорошо растворимо в воде.

Получение сахарозы: путем ее выделения (выкристаллизации) из сахарной свеклы или сахарного тростника.

Химические свойства сахарозы: особенности химических свойств заключаются в том, что сахароза не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не содержит альдегидных групп, поэтому сахароза относится к *невосстанавливающим* дисахаридам (не восстанавливает Ag_2O). Качественно обнаруживается по синему окрашиванию при взаимодействии с раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – реакция образования сахаратов. Подвергается гидролизу с кислой среде:

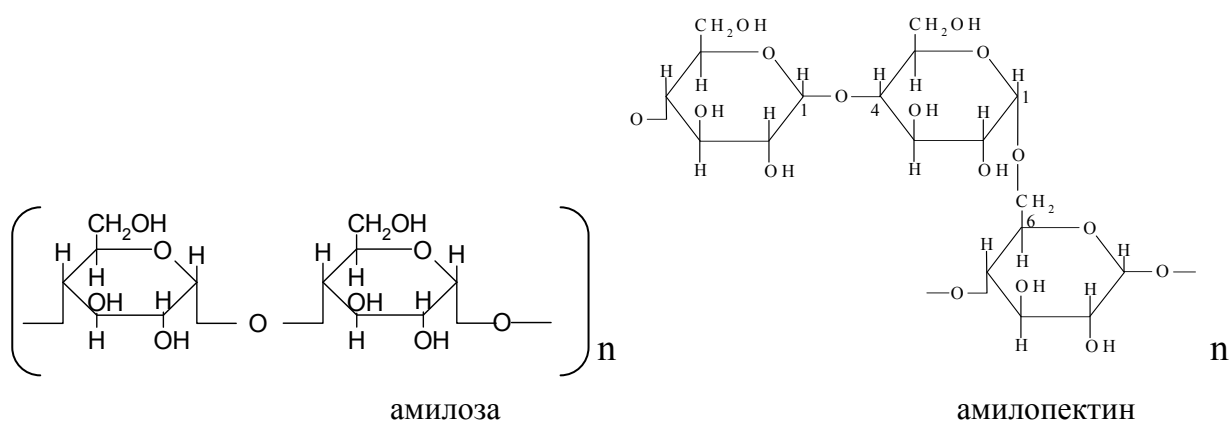


глюкоза фруктоза

Применение сахарозы: в кондитерском производстве, как продукт питания, для получения искусственного меда, спирта, некоторых поверхностно-активных веществ.

Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ представляет собой высокомолекулярное соединение, образован остатками α -глюкопираноз, соединённых в положении 1→4 (амилоза, содержание 20 %, линейная форма) или α -1→6 (амилопекти, содержание 80 %, разветвлённая форма).

Структурную формулу крахмала изображают следующим образом:

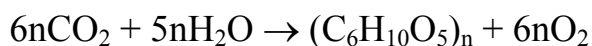


Линейная полимерная цепь амилозы свернута в спираль. В канал спирали могут проникать некоторые молекулы, например, молекулы йода, образуя соединения включения. Комплекс амилозы с йодом имеет характерное синее окрашивание. Поэтому реакция является качественной на крахмал и йод.

Физические свойства: крахмал – белый аморфный порошок, не растворимый в холодной воде, и образующий коллоидный раствор в горячей воде.

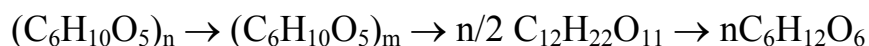
Получение:

а) **в природе** (реакция фотосинтеза):



б) **в промышленности** (из картофеля или кукурузы).

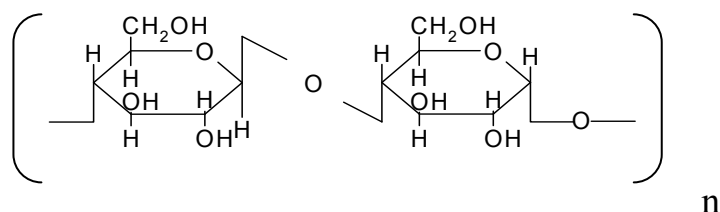
Химические свойства: важнейшее свойство крахмала – способность гидролизоваться в кислой среде при кипячении. Этот процесс протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза



Данный процесс протекает в организме под действием ферментов.

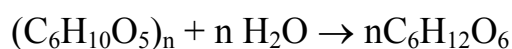
Применение крахмала: крахмал – основной углевод нашей пищи, применяется для получения патоки, клея, в производстве этанола, уксусной кислоты, в пищевой промышленности, в фармацевтической промышленности в качестве наполнителя.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ – изомер крахмала. В отличие от него не имеет разветвлённой структуры и не усваивается человеком (в организме отсутствуют ферменты, способные расщеплять связи между остатками β -глюкопираноз). С точки зрения структуры представляет собой остатки β -глюкопираноз, связанные в положениях 1 \rightarrow 4 (линейная структура):



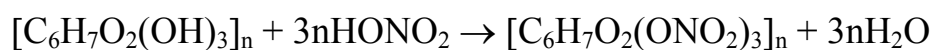
Физические свойства: твердое волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в органических растворителях, растворяется в аммиачном растворе купрум (II) гидроксида (реактив Швейцера).

Химические свойства: целлюлоза гидролизуется, но этот процесс происходит в более жестких условиях, чем для крахмала. Конечным продуктом гидролиза является β -глюкоза.

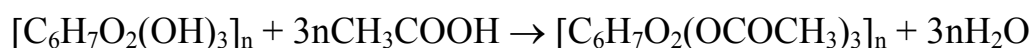


При нагревании древесины до высокой температуры без доступа воздуха образуются CO_2 и H_2O и жидкие продукты, в частности, метанол (древесный спирт), ацетон, уксусная кислота. Так как целлюлоза по своей химической природе – многоатомный спирт, она вступает в реакции этерификации.

Продукт нитрования целлюлозы – тринитрат целлюлозы – взрывчатое вещество (пироксилин), «бездымный порох»:



Целлюлоза может образовывать сложные эфиры с органическими кислотами, например, при реакции с уксусной кислотой получается триацетат целлюлозы (искусственное ацетатное волокно):



Применение целлюлозы: для получения бумаги, искусственных волокон, бездымного пороха, этилового спирта, уксусной кислоты.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

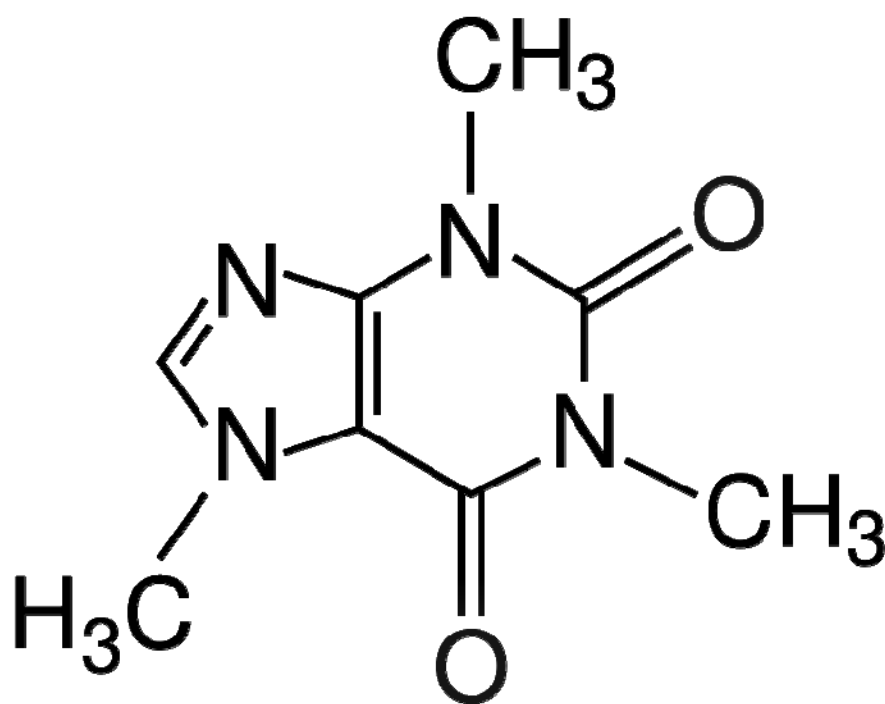
1. Изомеры какого ряда углеводов строят сложные сахара животного организма: а) А; б) L; в) D.
2. Выберите общую формулу класса углеводов:
а) $C_n(H_2O)_m$; б) $C_n(H_{2n}O)$; в) $C_n(H_2O_2)_m$
3. Чем является глюкоза: а) спиртом; б) альдегидоспиртом; в) кетонспиртом?
4. Чем является фруктоза: а) спиртом; б) альдегидоспиртом; в) кетонспиртом?
5. В какой циклической форме глюкоза чаще всего находится в составе биологических сред живых организмов: а) пентоза; б) гексоза; в) гептоза?
6. Свойства какого класса соединений проявляет глюкоза в реакции с гидроксидом меди (II): а) многоатомных спиртов; б) альдегидов; в) кетонов?
7. Какие гликозидные связи присутствуют в молекуле крахмала:
а) α -; б) β -; в) γ -?
8. Какие гликозидные связи присутствуют в молекуле целлюлозы:
а) α -; б) β -; в) γ -?
9. Глюконат кальция – это соединения типа:
а) фосфатов; б) карбонатов; в) хелатов.
10. Комплекс амилозы с йодом имеет характерное:
а) синее; б) белое; в) серое окрашивание.
11. К какому классу углеводов относится сахароза:
а) моносахариды; б) дисахариды; в) полисахариды?
12. Сколько моль кислорода образуется в результате фотосинтеза вместе с образованием 1 моль глюкозы: а) 2 моль; б) 4 моль; в) 6 моль?

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Сколько асимметрических атомов углерода находится в молекуле глюкозы, фруктозы, рибозы, 2-дезоксирибозы? Напишите их структурные формулы.
2. С помощью каких реакций можно доказать: а) наличие в молекуле глюкозы пяти гидроксильных групп; б) наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы? Написать уравнения соответствующих реакций.

3. Осуществите превращения: а) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow HCOOC_2H_5$; б) крахмал $\rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH(OH)COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow ?$
4. При сжигании 9,2 г органического вещества образовалось 17,6 г оксида углерода (IV) и 10,8 г воды. Относительная плотность пара этого вещества по водороду – 23. Определить формулу вещества.
5. Сколько граммов глюкозы можно окислить : а) 0,5 моль оксида серебра (I); б) 4,64 г оксида серебра (I)? Сколько кислоты образуется в результате окисления Ag_2O в избытке: а) 45 г глюкозы; б) 5 моль глюкозы?
6. Сколько граммов глюкозы было подвергнуто брожению, если в результате образовалось 287,5 мл этилового спирта (плотность этанола 0,8 г/мл)? Какой объем CO_2 (н.у.) выделился?
7. Какой объем водорода (н.у.) (при 90 %-ном его использовании) необходим для восстановления глюкозы массой 90 г в шестиатомный спирт (сорбит)?
8. Сколько требуется картофеля, содержащего 20 % крахмала, для получения 100 кг этилового спирта, если производственные потери составляют 15 %?
9. Какая масса глюкозы образуется в растениях из 300 л углекислого газа, если выход реакции фотосинтеза составляет 0,015 %?
10. Какое количество тепла выделится при горении 1 кг древесины, которая содержит 45 % целлюлозы? Тепловой выход реакции окисления целлюлозы составляет 1500 кДж/кг.
11. Смесь 9 г глюкозы и 19 г концентрированной уксусной кислоты нагревали в присутствии H_2SO_4 . На нейтрализацию избытка уксусной кислоты пошло 3,73 г KOH . Определите, какое вещество образовалось в результате реакции глюкозы и уксусной кислоты. Напишите его структурную формулу.
12. Некоторое количество глюкозы разделили на две порции в соотношении 1:2. Первую (меньшую) окислили аммиачным раствором оксида серебра, при этом образовалось 216 г осадка (выход 100%). Какую массу шестиатомного спирта можно получить при восстановлении второй (большей) части глюкозы, если выход в этой реакции составляет 75%?

РАЗДЕЛ III
НИТРОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ

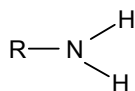


ГЛАВА 8. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.

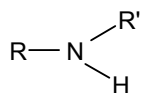
8.1. Строение и свойства аминов.

Амины – органические соединения, которые рассматривают как производные аммиака, где атомы водорода (один, два или три) замещены на углеводородные радикалы. Амины подразделяют на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикал:

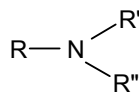
- *первичный*



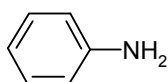
- *вторичный*



- *третичный*

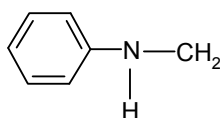


В зависимости от природы радикала амины могут быть алифатические (предельные и непредельные) и ароматические. Названия алифатических аминов образуются из названий углеводородных радикалов, к которым прибавляется окончание –**амин**. Ароматические амины именуют либо по тривиальной номенклатуре, либо как производные простейшего ароматического амина – *анилина*:



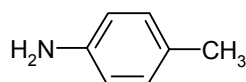
фениламин

анилин



метилфениламин

N-метиланилин

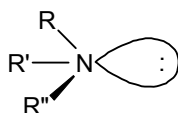


пара-метиланилин

пара-толуидин

Общая формула предельных алифатических аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$.

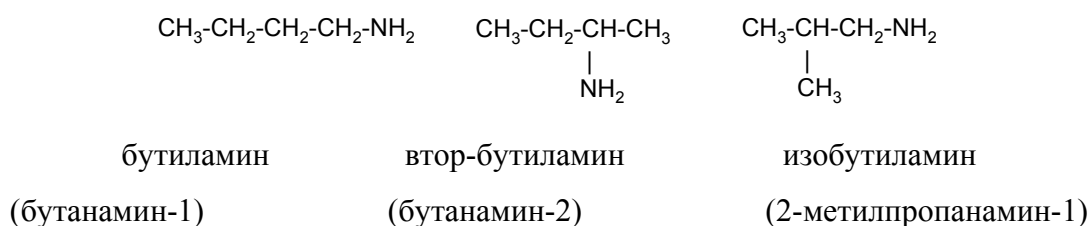
Строение: атом азота в молекулах аминов находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три из четырёх гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N-C и N-H, на четвёртой орбитали находится неподелённая электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов:



Электронодонорные заместители (предельные углеводородные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, поэтому вторичные амины – более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. В третичных аминах важную роль играет пространственный фактор: три радикала загораживают электронную пару атома азота и затрудняют её взаимодействие с другими молекулами, поэтому основность третичных аминов меньше, чем первичных или вторичных.

Физические свойства: В зависимости от числа и длины углеводородных радикалов амины могут быть газами (метиламин), жидкостями (триэтиламин, анилин) и твёрдыми веществами (трифениламин, нитроанилин). Низшие алифатические амины имеют неприятный резкий запах, похожий на запах аммиака. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих углеводородов. Амины также образуют слабые водородные связи с водой, поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается.

Изомерия аминов связана со строением углеродного скелета и положением аминогруппы:

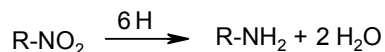


Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой:

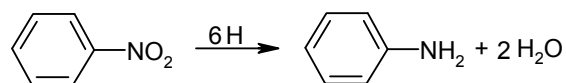


Медико-биологическое значение: амины – исходные соединения для получения многих лекарственных средств. Ароматические амины являются кровяными и нервными ядами.

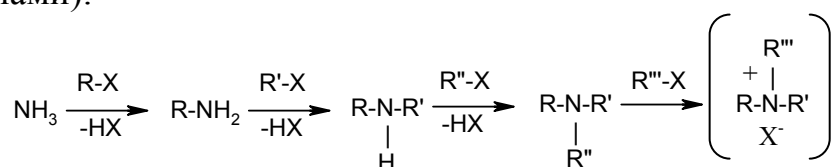
Получение: - восстановление нитросоединений:



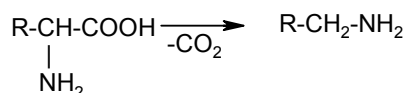
- *реакция Н.Н. Зинина* – восстановление нитробензола в анилин (восстановители $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, чугунные стружки с соляной кислотой, H_2 в присутствии катализатора):



- *реакция Гофмана* – взаимодействие галогенпроизводных с аммиаком (аминами):



- декарбоксилирование аминокислот:



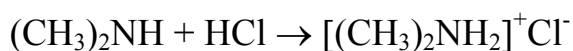
Химические свойства: благодаря наличию неподелённой электронной пары на атоме азота амины способны присоединять протон по донорно-акцепторному механизму, а также другие положительно заряженные частицы:

а) **основные свойства:**

- взаимодействие с водой:

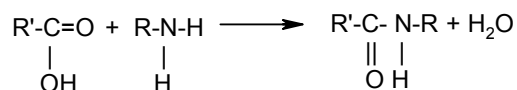


- взаимодействие с кислотами:

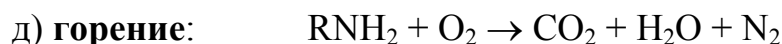
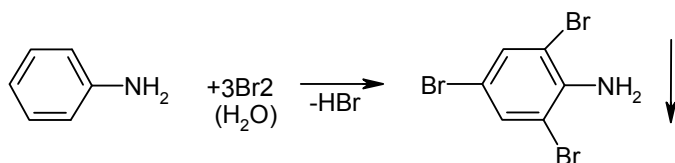


б) **нуклеофильные свойства** (алкилирование аминов – реакция Гофмана);

в) **образование амидов** (только для первичных и вторичных):



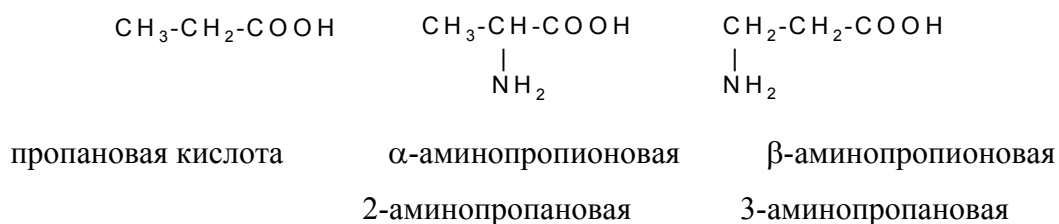
г) **замещение в бензольном кольце** (для ароматических аминов):
 аминогруппа является донором электронов, поэтому реакции электрофильного замещения в анилине проходят легче, чем в бензоле. При взаимодействии с бромной водой происходит замещение атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях с образованием белого осадка 2,4,6-триброманилина (качественная реакция на анилин):



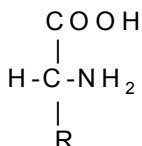
Применение аминов: амины используют в производстве полимеров, синтетических волокон, красителей, лекарственных препаратов. Из *анилина* получают многие его производные, фотоматериалы, взрывчатые вещества.

8.2. Понятие об аминокислотах как составных компонентах белков.

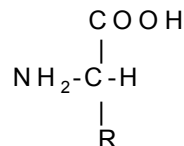
Аминокислоты – это органические бифункциональные соединения, содержащие одновременно аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$). Названия аминокислот строятся из названия соответствующей карбоновой кислоты с прибавлением приставки **амино-** и указанием положения аминогруппы. При этом атомы углерода часто обозначаются буквами греческого алфавита по мере удаления от карбоксильной группы (α - и β -аминокислоты).



Изомерия: для всех природных аминокислот, кроме глицина, характерна оптическая изомерия. Каждый изомер относят к D или L ряду в зависимости от того, совпадает его конфигурация с конфигурацией D-глицеринового альдегида или нет:



D-аминокислоты



L-аминокислоты

Физические свойства: аминокислоты представляют собой твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

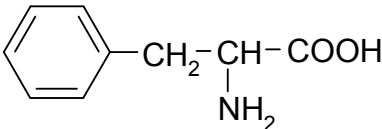
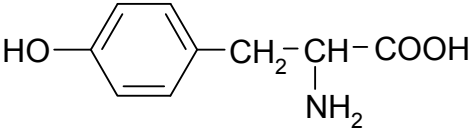
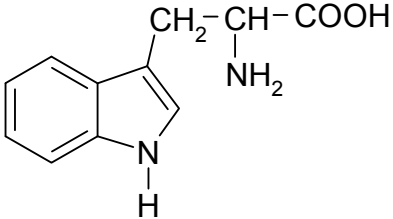
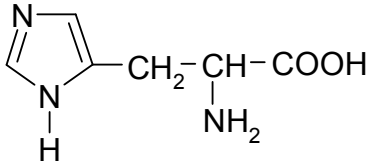
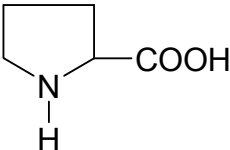
Медико-биологическое значение: в состав белков животных организмов входят 19 основных L-аминокислот и одна иминокислота (табл. 5).

Таблица 5.

Важнейшие α-аминокислоты и их классификация.

Структурная формула	Название	Сокращенное название аминокислотного остатка
Алифатические:		
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глицин	Gly
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аланин	Ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Валин	Val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин	Ile

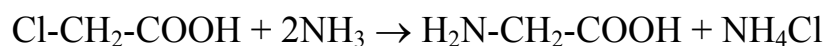
Содержащие OH-группу:		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Серин	Ser
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин	Thr
Содержащие COOH-группу:		
$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагиновая	Asp
$\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Глутаминовая	Glu
Содержащие NH ₂ CO-группу:		
$\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аспарагин	Asn
$\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Глутамин	Gln
Содержащие NH ₂ -группу:		
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин	Lys
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин	Arg
Серусодержащие:		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Цистеин	Cys
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Метионин	Met

Ароматические:		
	Фенилаланин	Phe
	Тирозин	Tyr
Гетероциклические:		
	Триптофан	Trp
	Гистидин	His
Иминокислота:		
	Пролин	Pro

Получение:

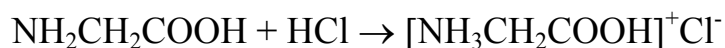
а) α-аминокислоты, входящие в состав белков, получают гидролизом белков в кислой или щелочной среде, либо под действием ферментов.

б) из галогензамещённых карбоновых кислот действием аммиака:



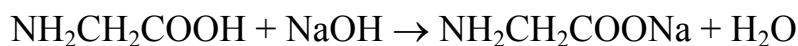
Химические свойства:

а) **амфотерность:**



солянокислая соль глицина

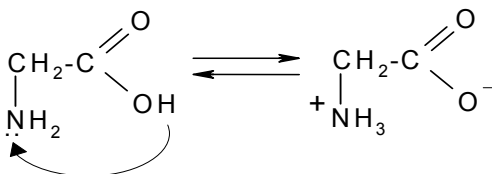
(гидрохлорид глицина)



натриевая соль глицина

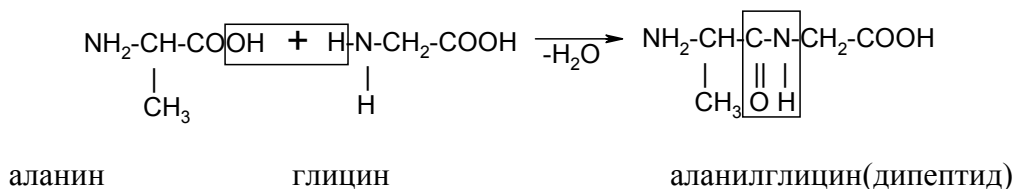
(аминоацетат натрия)

б) **внутримолекулярное взаимодействие** между карбоксильной и аминогруппами (равновесный процесс в растворах):

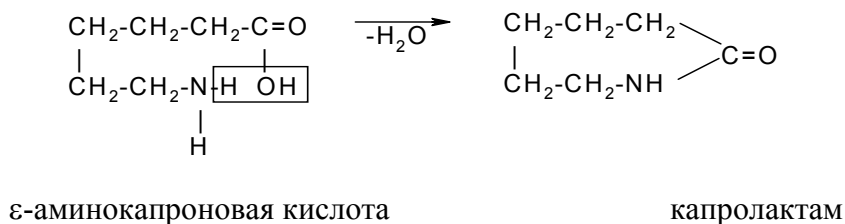


в) **конденсация аминокислот:**

- межмолекулярная (служит основой образования белков):



- внутримолекулярная (образование лактамов):



Применение: аминокислоты широко используются в медицине как лекарственные препараты при заболеваниях крови, печени, поджелудочной железы, нервной системы, нарушениях обмена веществ. Они обезвреживают токсичные вещества в организме. Некоторые аминокислоты являются сырьем в производстве синтетических волокон, пластмасс, другие служат пищевыми добавками в животноводстве.

8.3. Структура полипептидной цепи белков.

Белки – это полипептиды, состоящие из фрагментов молекул α-аминокислот и выполняющие специфические функции в живых организмах.

Медико-биологическое значение: являются «строительным» материалом для клеток. Регулируют обмен веществ, обеспечивают двигательную деятельность организма, защищают его от инородных тел, катализируют химические реакции в клетках, переносят питательные вещества к органам и тканям. *Белки* являются источником энергии для организма.

Классификация белков

простые (протеины)

состоят из остатков аминокислот

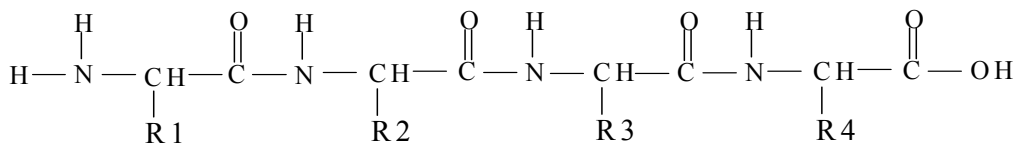
сложные (протеиды)

содержат еще остатки углеводов, H_3PO_4 , нуклеиновых кислот и др.

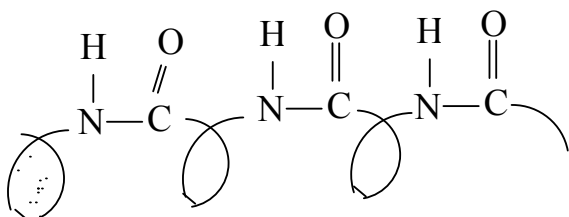
Структура белка:

(существует четыре уровня организации белковых молекул)

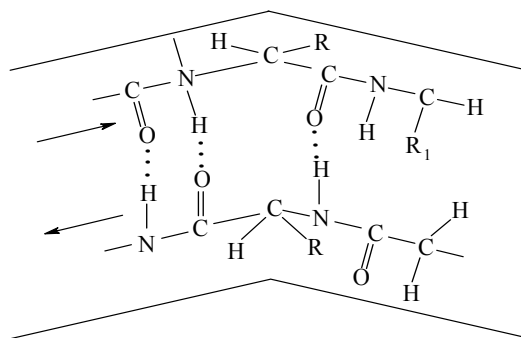
- первичная структура – это последовательность соединения аминокислот;



- вторичная структура – это пространственная организация отдельных участков полипептидной цепи (*глобула*), фиксируемая в пространстве водородными связями. Моделями вторичной структуры белковой молекулы являются *α -спираль* (водородные связи возникают между витками одной пептидной цепи) и *β -складчатая структура* (водородные связи возникают между двумя и более пептидными связями);



α -спираль



β -складчатый лист

- третичная структура – это суммарная пространственная организация, «архитектура» макромолекулы, фиксируемая несколькими видами связей (ковалентными –S-S- связями (дисульфидными мостиками), ионными и гидрофобными взаимодействиями, водородными связями) (рис. 10);



Рисунок 10.

Модель третичной структуры белка.

- четвертичная структура – система сложной формы. В ней благодаря электростатическому взаимодействию объединены несколько глобул.

Это единый комплекс, выполняющий определенную функцию в живом организме. Между фрагментами глобул возникают новые дисульфидные и солевые мостики, а также водородные связи. Четвертичную структуру имеет гемоглобин, его молекула состоит из четырех глобул (рис. 11).

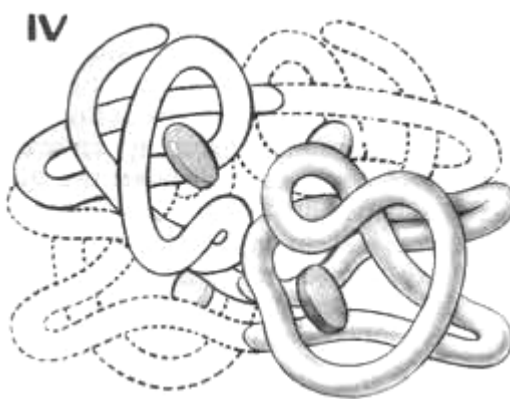


Рисунок 11.

Модель четвертичной структуры белка.

Физические свойства: белки при нагревании не плавятся, а темнеют и начинают разлагаться. Некоторые белки растворяются в воде с образованием коллоидных растворов.

Химические свойства: как и аминокислоты, являются амфотерными соединениями со слабо выраженными основными и кислотными свойствами. В присутствии кислот или ферментов белки подвергаются гидролизу. Известны характерные реакции с участием белков. Они сопровождаются изменением цвета, поэтому их называют *цветными*. К таким реакциям относят биуретовую, ксантопротеиновую и др.

ГОТОВИМСЯ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Стереизомер какого ряда аминокислот строит белки животного организма?
а) L; б) D; в) C.
2. Какого элемента нет в составе аминокислоты цистеин?
а) кислород; б) фосфор; в) сера.
3. Каким амином является диметилэтиловый амин?
а) первичным; б) вторичным; в) третичным.
4. Какая аминокислота имеет в своём составе ядро бензола?
а) тирозин; б) аспарагин; в) метионин.
5. Каким амином является анилин:
а) первичным; б) вторичным; в) ароматичным?
6. Имя какого ученого носит реакция восстановления нитробензола в анилин:
а) реакция Юрьева; б) реакция Зинина; в) реакция Вюрца.
7. Какие связи присутствуют в первичной структуре белка:
а) пептидные; б) сульфидные; в) фосфидные?
8. Какие свойства проявляют белки и аминокислоты:
а) кислотные; б) основные; в) амфотерные?
9. Какую реакцию среды будет иметь раствор аминокислоты глицин:
а) кислую; б) нейтральную; в) щелочную?
10. Какими компонентами фиксируется третичная структура белка:
а) ионными и гидрофобными взаимодействиями; б) пептидными связями;
в) ковалентными связями?
11. Белки – это: а) низкомолекулярные соединения;
б) простые вещества; в) полипептиды?
12. Сколько уровней организации белковых молекул известно:
а) три; б) четыре; в) пять?

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите структурные изомеры для вещества состава: $C_5H_{11}NH_2$
2. Сравните силу основных свойств: метиламина, аммиака и анилина.
3. Составьте уравнения реакций: а) $C_3H_7NH_2 + O_2 \rightarrow \dots$ б) $C_2H_5NH_2 + HBr \rightarrow \dots$
в) $(CH_3)_2NH + HOH \rightarrow \dots$ г) $C_6H_5NH_2 + O_2 \rightarrow \dots$ д) $C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow \dots$
4. Осуществите превращения: а) $C_2H_2 \rightarrow CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3COOH \rightarrow NH_2CH_2COOH \rightarrow [NH_3CH_2COOH]Cl \rightarrow NH_2CH_2COOH \rightarrow NH_2CH_2COOC_2H_5$;
б) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$.
5. Составьте уравнения реакции получения биполярных ионов из: а) β -аланина;
б) α -аминоизомасляной кислоты; в) γ -аминомасляной кислоты.
6. Массовые доли углерода, азота, водорода в первичном амине соответственно равны: 38,6 %, 45,25 % и 16,15 %. Определить формулу амина.
7. Какой объем воздуха(н.у.) необходим для сжигания метиламина объемом 8 л?
8. Какая масса 8 %-ного раствора брома необходима для реакции с анилином массой 18,6 г?
9. Сколько нитробензола расходуется на получение 200 кг анилина, если его практический выход составляет 95 %?
10. Какой объем этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$, массовая доля спирта – 96 %) израсходуется на этерификацию 40 г глицина? Спирт взяли с 50 %-м избытком.
11. Какое вещество образуется в результате нейтрализации 9,31 г аспарагиновой кислоты раствором гидроксида калия, объем которого 46,67 мл, с концентрацией щелочи 1,5 моль/л. Определить массу вещества.
12. Напишите структурные формулы дипептидов, которые можно получить из:
а) аланина и серина; б) глицина и валина; в) цистеина и гистидина.

ГЛАВА 9. ГЕТЕРОЦИКЛЫ.

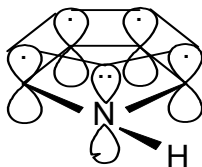
9.1. Гетероциклические соединения на примере пиррола и пиридина.

Гетероциклическими соединениями называются такие, которые содержат циклы, состоящие не только из атомов углерода, но и атомов других элементов, чаще всего *азота, кислорода, серы*, которые называются *гетероатомами*.

Гетероциклические соединения могут классифицироваться:

- по числу звеньев в цикле (*пиррол* – пятичленный, *пиридин* – шестичленный гетероциклы);
- по характеру гетероатомов (кислород-, азот-, серусодержащие);
- по количеству гетероатомов в цикле;
- по степени насыщенности (предельные, непредельные).

Строение пиррола: атомы углерода и атом азота у пиррола находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии, неподелённая пара азота образует с π -электронами двойных связей общее облако, в результате чего имеет место образование сопряжённой системы.



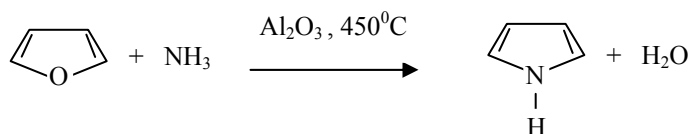
Физические свойства: пиррол – бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа, слабо растворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и темнеет.

Пиррольный цикл входит в состав очень важных биологически активных веществ, таких как хлорофилл, гемоглобин, аминокислоты – пролин и гидроксипролин.

Получение:



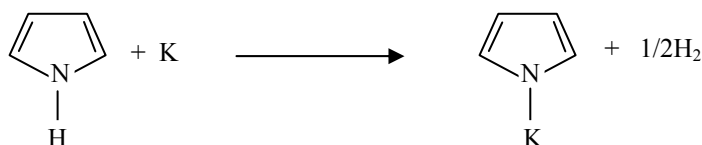
б) аммонолизом пятичленных гетероциклов с другими гетероатомами – фурана и тиафена (*реакция Юрьева*):



Химические свойства:

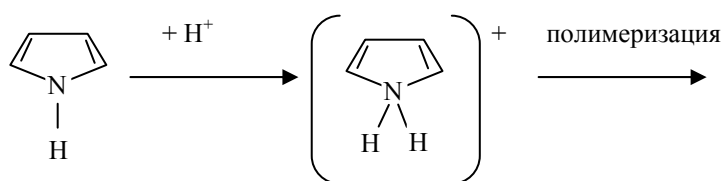
а) **кислотные свойства:**

- пиррол – слабая кислота, так как свободная пара электронов азота участвует в образовании ароматической системы кольца, что ослабляет связь между азотом и водородом:



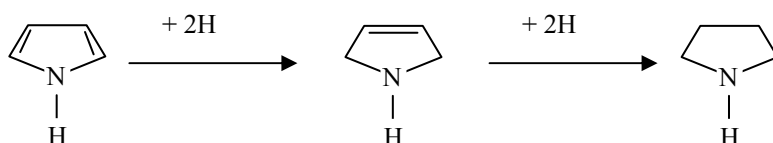
б) **основные свойства:**

- пиррол – очень слабое основание, к тому же, так как образование соли связано с нарушением ароматичности структуры, кислотные реагенты приводят к быстрой полимеризации продуктов реакции:

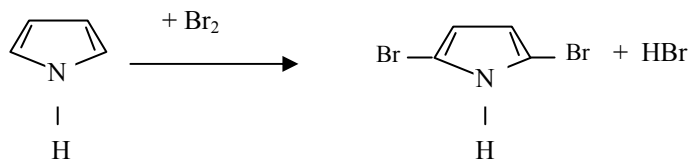


б) **гидрирование** пиррола приводит к тетрагидропирролу (пирролидину)

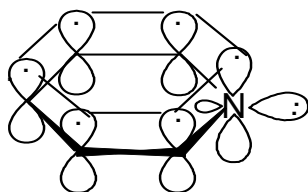
– более сильному основанию по сравнению с пирролом:



в) **электрофильное замещение** у пиррола под действием неразрушающих реагентов происходит легче, чем в бензоле и протекает преимущественно в α-положении.



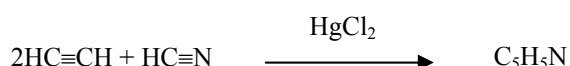
Строение пиридина: пиридин можно рассматривать как π -электронную ароматическую систему. Из трёх гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование σ -связей C-N, а третья содержит неподелённую пару электронов, которая обеспечивает пиридину основные свойства.



Физические свойства: пиридин – бесцветная жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом, с водой смешивается в любых отношениях.

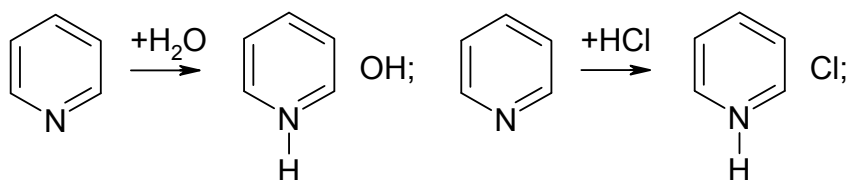
Пиридиновый цикл входит в состав многих лекарственных препаратов, таких как, например, витамин PP (никотинамид), витамин B₆.

Получение: из каменноугольной смолы, в лабораторных условиях из синильной кислоты и ацетилена:

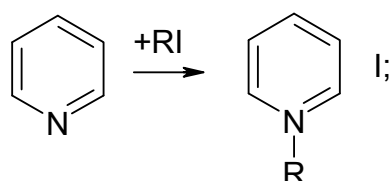


Химические свойства:

а) **кислотно-основные** (слабое основание, растворяется в воде):

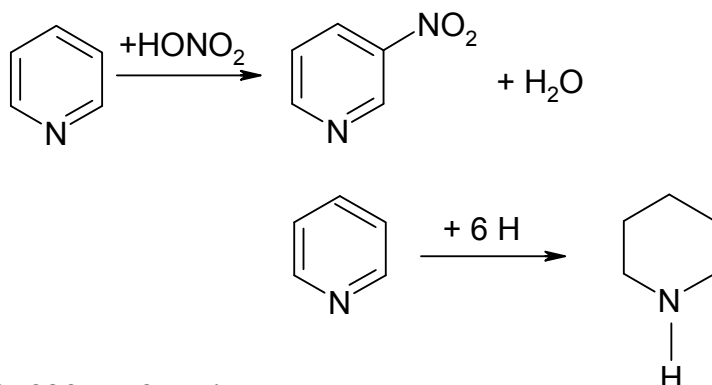


б) **нуклеофильные свойства:**



в) реакции ароматического кольца:

- электрофильное замещение в пиридиновом кольце проходит в жёстких условиях с замещением атома водорода при β -углеродном атоме:



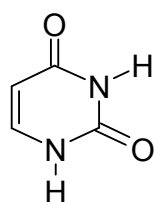
- реакции присоединения:

9.2. Структура пуриновых и пиримидиновых оснований.

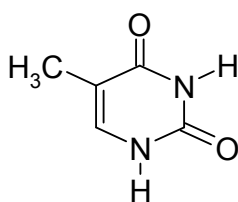
Пиримидин – азотистое основание, содержащее два атома азота в шестичленном ароматическом цикле. Пиримидиновый цикл входит в состав нуклеиновых кислот, некоторых лекарственных препаратов, например, барбитуратов, витамина B_1 и других.

Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав биомолекул – нуклеотидов:

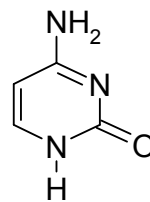
Урацил



Тимин



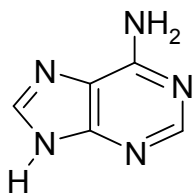
Цитозин



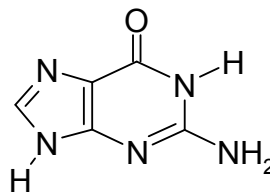
Пурин – конденсированный ароматический гетероцикл, состоящий из пиримидина и имидазола – пятичленного гетероцикла, содержащего также два атома азота. Пурин входит в состав нуклеиновых кислот, а также лекарственных препаратов.

Пуриновые основания – производные пурина. Аналогично пиримидиновым основаниям являются основой при построении нуклеотидов:

Аденин



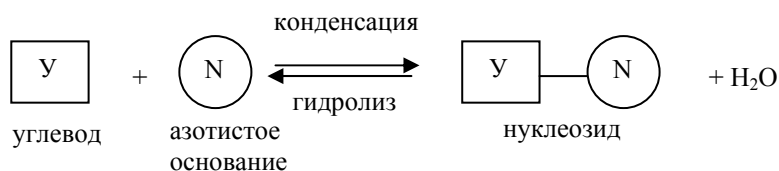
Гуанин



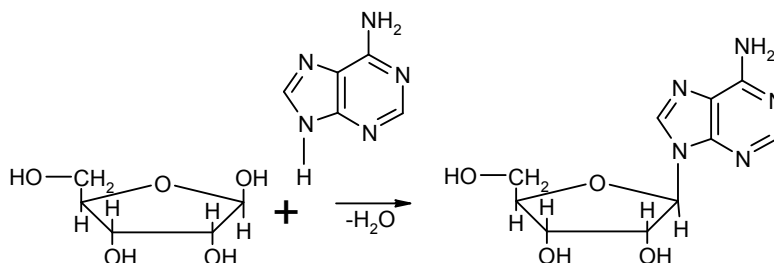
9.3. Нуклеотиды. Схема их образования.

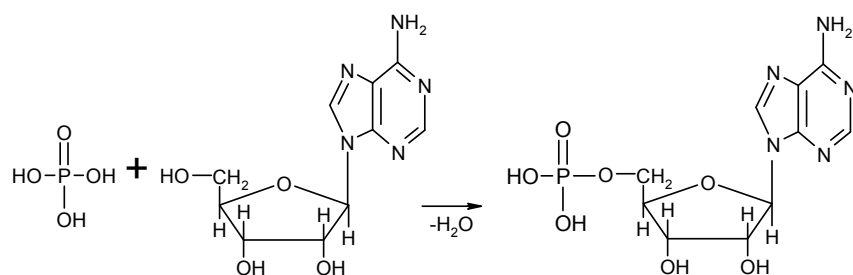
Нуклеотиды – сложные органические молекулы, образованные *нуклеозидом* – продуктом взаимодействия азотистых (пуриновых и пиримидиновых) оснований с молекулой углевода – и остатком ортофосфорной кислоты. В качестве углевода при образовании нуклеозида выступают рибоза и дезоксирибоза, находящиеся в циклической β -фуранозной форме. Молекула сахара соединяется с азотистым основанием гидроксильной группой в первом положении (полуацетальным гидроксилом), азотистое основание – атомом водорода в положении 9 (пуриновые) и 3 (пиримидиновые основания).

Схема образования нуклеозида:

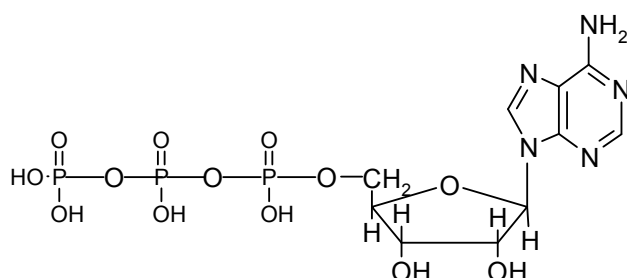


С остатком фосфорной кислоты нуклеозид соединяется через молекулу сахара посредством третьей или пятой гидроксильной групп:





Биологическое значение: основным веществом, осуществляющим перенос энергии в биологических системах, является аденозин-5-трифосфат или аденозинтрифосфорная кислота (АТФ):

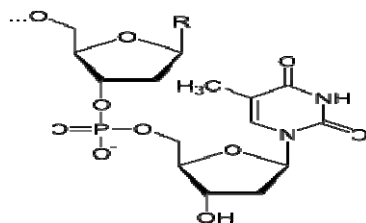


9.4. Нуклеиновые кислоты.

Нуклеиновые кислоты – это полинуклеотиды.

ДНК – *дезоксирибонуклеиновая кислота* – образована нуклеотидами, в основе которых лежит дезоксирибоза. РНК – *рибонуклеиновая кислота* – построена из нуклеотидов, имеющих в своём составе рибозу.

Первичная структура нуклеиновых кислот – это последовательность нуклеотидных звеньев. Нуклеотиды соединяются друг с другом через остаток фосфорной кислоты. Эфирные связи, образуемые фосфорной кислотой, соединяют атом углерода (3-й) углеводного остатка данного нуклеозида с атомом углерода (5-м) углеводного остатка последующего нуклеозида.



ГОТОВИМСЯ К НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

1. Сколькочленным гетероциклом является пиррол:
а) пятичленным; б) шестичленным; в) не имеет циклического строения.
2. Какие свойства проявляет пиррол: а) кислотные; б) основные; в) ковалентные?
3. Какие свойства проявляет пиридин: а) кислотные; б) основные; в) координационные?
4. Какой сопряженной системой является пиримидин: а) π -избыточной; б) π -недостаточной; в) в молекуле пиримидина нет сопряжения.
5. Выберите пиримидиновое основание: а) аденин; б) гуанин; в) цитозин.
6. Выберите пуриновое основание: а) гуанин; б) урацил; в) тимин.
7. Какие свойства присущи пурину: а) кислотные; б) основные; в) амфотерные?
8. Какого азотистого основания нет в составе ДНК: а) аденина; б) урацила; в) цитозина?
9. Какого азотистого основания нет в составе РНК: а) аденина; б) тимина; в) гуанина?
10. Какой углевод участвует в образовании нуклеозида ДНК; а) дезоксирибоза; б) фруктоза; в) амилоза?
11. Какой углевод участвует в образовании нуклеозида РНК; а) сахароза; б) рибоза; в) целлюлоза?
12. Сколько фосфорных остатков присутствует в составе АТФ: а) 1; б) 2; в) 3?

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) тимина с дезоксирибозой; б) гуанина с рибозой. Назовите образовавшиеся нуклеозиды.
2. Напишите уравнения реакций образования: а) гуаниловой и б) урациловой кислот из соответствующих нуклеиновых оснований, рибозы и ортофосфорной кислоты. Назовите полученные нуклеотиды по ИЮПАК.
3. Напишите уравнение реакции гидролиза молекулы АТФ до АДФ и до АМФ.
4. Напишите схему гидролиза адениловой кислоты.
5. Напишите схему гидролиза гуаниловой кислоты.
6. Напишите схему гидролиза цитидиловой кислоты.
7. Напишите схему гидролиза дезокситимидиловой кислоты.
8. Напишите схему гидролиза урациловой кислоты.
9. Напишите схему комплементарности аденина тимину. Изобразите водородные связи.
10. Напишите схему комплементарности цитозина гуанину. Изобразите водородные связи.
11. Изобразите первичный участок ДНК, имеющий последовательность нуклеотидов: АЦГТ.
12. Достройте вторую цепочку ДНК, соответствующую первой в задании 11, используя знания о комплементарности нуклеиновых оснований.

ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ, РЕКОМЕНДОВАННЫМ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ВНЕШНЕМУ НЕЗАВИСИМОМУ ТЕСТИРОВАНИЮ

Номер задания	Глава									
	1	2	3	4	5	6		7	8	9
						6.1	6.2			
1	б	в	б	б	б	а	б	в	а	а
2	в	б	в	а	а	в	г	а	б	а
3	б	а	а	а	а	в	б	б	в	б
4	а	в	б	б	б	в	а	в	а	б
5	а	а	в	а	гбав	б	в	б	в	в
6	в	в	б	б	а	б	б	а	б	а
7	а	б	б	в	б	бгда	б	а	а	в
8	в	в	а	а	б	гавб	а	б	в	б
9	а	а	б	в	авгд	багв	г	в	б	б
10	а	в	б	б	агвб	вбаг	б	а	а	а
11	б	в	в	а	багв	а	гваб	б	в	б
12	а	а	а	б	в	г	гваб	в	б	в

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдфарб Ф.Л., Ходаков Ю.В., Лобанов Ю.Б. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Просвещение, 1988. – 288 с.
2. Кузьменко М.Є., Єрьомін В.В. Хімія. 2400 задач для школярів та абітурієнтів.- Тернопіль: Навчальна книга: Богдан – 2001.
3. Сухан В.В., Табенская Т.В., Капустян А.М., Горлач В.Ф. Хімія. Посібник для вступників до вузів. – К.: Либідь, 1999. – 444 с.
4. Химия. Пособие – репетитор для поступающих в вузы. Под ред. Проф. Чернышова В.Н., доц. Егорова А.С. – Ростов-наДону, «Феникс», 1996.
5. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2004. – 408 с.
6. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Сборник задач по хими для поступающих в вузы. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: ООО «Изд-во Новая Волна», ЗАО «Оникс», 2004. – 304 с.
7. Черних В.П., Левітін Э.Я., Турченко Н.В. Хімія. Посібник для вступників до вузів. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006. – 368 с.
8. Березан О.В. Органічна хімія: навч. посіб. – Тернопіль: Підручники і посібники. – 2012. – 208 с.
9. Хімія. Комплексний довідник + профільний рівень: 3-тє вид. доп. Та перероб./ Укладачі: Гога С.Т., Ісаєнко Ю.В. – Х.: ФОП Співак В.Л. – 2013. – 440 с.

**А.О. Сыровая, Л.Г. Шаповал, В.Н. Петюнина, В.А. Макаров,
С.В. Андреева, Е.Р. Грабовецкая, С.А. Наконечная**

**ПРОПЕДЕВТИКА
БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для слушателей
подготовительных курсов ХНМУ

Видавництво ТОВ «Щедра садиба плюс»
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
серія ДК № 4666 від 18.12.2013р
61001, г. Харків, Україна, 61002, Харків, вул. Ярославська, 11.

Підписано до друку 23.01.2014. Формат 60×84/16.
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 5,00. Обл.-вид. арк. 7,2.
Наклад 100 пр. Зам. №23/012014

Друк ФЛП Томенко Ю.І.
м. Харків, пл.. Руднєва, 4
057 757-93-82