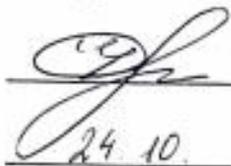


Учреждение образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

Согласовано
Заведующий кафедрой
химии


Н. И. Дроздова
24.10. 2019

Согласовано
Декан
биологического факультета


В. С. Аверин
28.10. 2019

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ»

специальности I – 75 01 01 – «Лесное хозяйство»

Составители:
доцент Е.В.Воробьева

Рассмотрено и утверждено
на заседании научно-методического
совета университета

23.12. 2019 г. протокол № 3

Гомель 2019

Содержание

01 Титульный лист

02 Содержание

03 Пояснительная записка

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретического материала

Лекция 1: Введение. Углеводороды. Алканы

Лекция 2: Общие теоретические основы органической химии

Лекция 3: Ненасыщенные углеводороды

Лекция 4: (УСР) Карбоциклические углеводороды

Лекция 5: Спирты и фенолы

Лекция 6: Альдегиды и кетоны

Лекции 7: Карбоновые кислоты и их производные

Лекция 8: (УСР) Природные гидроксикислоты и оксокислоты

Лекция 9: Углеводы. Моносахариды

Лекция 10: Олигосахариды. Полисахариды

Лекция 11: Амины

Лекция 12: Аминокислоты и белки

Лекция 13: Липиды

Лекция 14: Гетероциклические соединения

Лекция 15 (1): Нуклеиновые кислоты

Лекция 15 (2): Биохимия фотосинтеза

Лекция 16 (УСР) Инсектициды

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

Лабораторная работа 1. Углеводороды. Алканы

Лабораторная работа 2. Ненасыщенные углеводороды

Лабораторная работа 3. Карбоциклические углеводороды

Лабораторная работа 4. Спирты и фенолы. Альдегиды и кетоны

Лабораторная работа 5. Карбоновые кислоты. Гидрокси- и оксокислоты

Лабораторная работа 6. Углеводы

Лабораторная работа 7. Амины, аминокислоты и белки

Лабораторная работа 8. Липиды

Лабораторная работа 9. Нуклеиновые кислоты. Фотосинтез

3 Контроль знаний

3.1 Образцы тестовых заданий

4 Вспомогательный раздел

4.1 Типовая учебная программа

4.2 Учебная программа

4.3 Перечень вопросов к зачету

4.4 Критерии оценок по дисциплине

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Органическая химия с основами биохимии растений» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство».

Основная задача ЭУМК «Органическая химия с основами биохимии растений» – способствовать изучению студентами основных положений органической химии и биохимии, формирующих фундаментальную и практическую подготовку специалистов; раскрыть химический смысл биологических процессов, научить студентов видеть особенности химического строения соединений растительного мира для объяснения протекания химических реакций и биологических процессов в них, четко понимать принципиальные возможности получения растительных органических веществ определенной структуры, осуществлять выбор оптимальных условий органических химических реакций.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи в усвоении представлений о теоретических основах и практическом применении органической химии; в овладении знаниями о номенклатуре и реакционной способности гомо- и гетерофункциональных соединений органических соединений, закономерностях и механизмах протекания органических реакций. ЭУМК способствует пониманию современного состояния естественных наук, места органической химии в системе других наук, роли органической химии в изучении биологических объектов.

ЭУМК включает в себя следующие элементы: рабочую программу дисциплины, тексты лекций, задания для лабораторных и практических занятий, тестовый контроль по изучаемым темам, список основной и дополнительной литературы, вопросы к зачету. В ЭУМК представлен материал для самостоятельной учебной работы студентов (УСР). Все разделы ЭУМК в полной мере соответствуют содержанию учебной программы и типовой программы рег. № ТД-К342/тип. от 04.02.2015.

Организация изучения дисциплины «Органическая химия с основами биохимии растений» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

Дисциплина «Органическая химия с основами биохимии растений» изучается студентами специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» дневной формы обучения на 1 курсе (2 семестр); заочной формы обучения на 2 курсе (3-4 семестры). Очная форма обучения: общее количество часов – 80; аудиторное количество часов – 50, из них: лекции – 32, лабораторные занятия – 18. Форма отчетности – зачет; зачетных единиц – 2. Заочная форма обучения: общее количество часов – 80; аудиторное количество часов – 12, из них: лекции – 8, лабораторные занятия – 4. Форма отчетности – контрольная работа, зачет; зачетных единиц – 2.

1 Теоретический раздел

Тема 1: Введение. Углеводороды. Алканы

1. Предмет органической химии и биохимии растений. Теория строения органических соединений
2. Общая характеристика класса алканов: строение, номенклатура, изомерия
3. Химические свойства. Характеристика реакционной способности
4. Способы получения и практическое использование
5. Алканы, как компоненты растительных восков и синтетические аттрактанты

1. Предмет органической химии и биохимии растений

Органическая химия – это раздел химической науки, в котором изучаются **соединения углерода** – их строение, свойства, способы получения и практического использования. Соединения, в состав которых входит **углерод**, называются **органическими**.

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто – кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода (II), оксид углерода (IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение:

Органические соединения – это **углеводороды** (соединения углерода с водородом) и **их производные**.

Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 10 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает.

Принципы существования многообразия органических веществ:

1. Способность атомов углерода образовывать прочные связи с другими атомами углерода, что приводит к формированию цепей и циклов;
2. Способность атомов углерода соединяться с четырьмя различными атомами, что позволяет углеродным цепям разветвляться и образовывать производные соединения (галогенпроизводные, нитропроизводные и т.д.).
3. Вследствие разного вида гибридизации атомы углерода способны образовывать простые (C - C) связи, двойные (C = C), и тройные связи.

Биохимия растений — наука о химическом составе живых клеток и организмов растительного происхождения, а также о лежащих в основе их жизнедеятельности химических процессах. Биохимия растений сравнительно молодая наука, она возникла на рубеже 19 в. Впервые в научной литературе термин «биохимия» использовал в 1903 году немецкий химик Карл Нойберг.

Возникнув как наука о химии жизни в конце XIX века, чему предшествовало бурное развитие органической химии, биохимия отличается от органической химии тем, что исследует только те вещества и химические

реакции, которые имеют место в живых организмах, прежде всего в живой клетке.

Необходимость борьбы с болезнями заставляла задумываться о превращении веществ в организме, искать объяснение целебным свойствам растений. К концу 18 в. был накоплен большой практический материал и выделено огромное количество органических соединений растительного и животного происхождения. 1814 г. – русский ученый Кирхгофф описал осахаривание крахмала под действием фермента амилазы. Либих (1839) выяснил, что главные компоненты животных и растений – это белки, жиры, углеводы. Бертло (1854) – провел синтез жиров; Бутлеров (1861) – синтез углеводов.

Накопление большого числа сведений о химическом составе животных и растений, химических превращениях, которые в них происходят, привело к систематизации уже имеющихся данных в учебных руководствах Либиха – в Европе, Ходнева – в России. Повсеместно в медицинских институтах открывались соответствующие кафедры.

Таким образом, в конце 19 в., появилась новая отрасль химии – биологическая химия, т.е. химия жизни, химия жизненных процессов. При этом: были заложены главные направления биохимии; открыты основные классы соединений, содержащиеся в живых организмах; были выделены белки из многих животных и растительных организмов; изучение продуктов гидролиза белков привело к открытию аминокислот (АК). Открытие швейцарским ученым Мишером в 1869 г. ДНК привело к изучению нуклеиновых кислот (НК). Были поставлены первые опыты по взаимопревращению жиров, белков, углеводов. Возникло учение о витаминах (Лунин, Эйкман, Функ и другие), о ферментах (Манасеина, Павлов), гормонах (Бернар).

В XX в. биохимия достигла подлинного расцвета: Фишером была обоснована пептидная теория строения белков; Кнопом, Ленинджером – окисление и биосинтез жирных кислот; Кребсом, Мейергофом – созданы схемы биохимических превращений углеводов и образования АТФ. К середине 20-го столетия были заложены серьезные основы к развитию таких направлений как биоэнергетика, геновая инженерия, молекулярная биология и др. Достижения биохимии широко применяются в медицине, фармации, народном хозяйстве.

Теория химического строения органических соединений. Теория химического строения в своей основе была создана в 60-х годах XIX века. Если в первой половине XIX века основная задача органической химии состояла в изучении состава и свойств природных соединений, а также в разработке способов рационального их использования, то далее, в связи с развитием промышленности и ростом городов, к органической химии стали предъявлять все больше требований: требовались красители, лекарства, новое освещение, новые методы переработки пищевых продуктов и т.д.

Развитие органической химии тормозилось отставанием теоретических представлений. Не было единой химической символики. Необходимы были новые теоретические воззрения для того, чтобы ответить на следующие вопросы:

1. Почему только два элемента С и Н образуют такое многообразие соединений, как C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_2 и т.д.?
2. Почему органических соединений гораздо больше, чем неорганических, соответственно: несколько миллионов – несколько тысяч?
3. Почему из формулы углеводорода нельзя определить валентность углерода? Например, в формуле CH_4 валентность С = 4; в C_2H_6 валентность С = 3; в C_3H_8 валентность $8/3$; в C_2H_2 валентность С = 1 и т.д.
4. Почему многие соединения, имея одну и ту же формулу, обладают различными свойствами? Например, глюкоза и фруктоза $C_6H_{12}O_6$; C_2H_6O – этиловый спирт и диэтиловый эфир.
5. Основой современной органической химии является ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, созданная на базе теории химического строения А.М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.



БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (15.IX.1828 - 17.VIII.1886) Русский химик, академик Петербургской Академии Наук (с 1874 г.), председатель Отделения химии Русского физико-химического общества (1878-1882), почетный член многих научных обществ. А.М. Бутлеров родился в 1828 г. в Чистополе, в 1849 г. окончил Казанский университет. Работал там же: с 1857 г. (29 лет) - профессор, в 1860 и 1863 - ректор. С 1868 г. профессор Петербургского университета.

Бутлеров А.М. обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Предсказал и объяснил (1864 г.) изомерию многих органических соединений, в том числе двух изомерных бутанов, трех пентанов и различных спиртов до амиловых (C_5) включительно. Провел большое число экспериментов, подтверждающих выдвинутую им теорию. Написал "Введение к полному изучению органической химии" (1864 г.) - первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Создал школу русских химиков, в которую входили В.В. Марковников, А.М. Зайцев, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков и др.

Основные положения теории:

1. Атомы, образуя молекулу органического вещества, располагаются не беспорядочно, а в строгой и определенной последовательности. Между атомами углерода возникает ковалентная связь. Она может быть одинарной (σ -связь), двойной (1σ и 1π – связи), тройной (1σ и 2π – связи). Ковалентная связь характеризуется: длиной, энергией, полярностью связи. Между атомами С и Н тоже возникает σ -связь. К цепи, состоящей из двух атомов углерода, может присоединиться третий, четвертый атом и т.д., т.е. образуются **углеродные цепи**, причем их направленность в пространстве определяется направленностью электронного облака. Цепи могут быть линейные, разветвленные и циклические. Во всех этих цепях атом углерода четырехвалентен.

2. Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т.е. от химического строения молекулы. Согласно этому положению теории, было обнаружено много органических веществ, обладающих одинаковым составом, но разными свойствами. Это явление, открытое в 1830 году, было названо *изомерией*, а вещества с одинаковым составом – *изомерами*.

3. Атомы или группы атомов, образуя молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы. Такое влияние особенно велико, если атомы непосредственно связаны друг с другом. Влияние существует и в том случае, если связь осуществляется через какой-то другой элемент. В этом случае важно учитывать такое явление, как перераспределение в молекуле электронной плотности (индуктивный эффект, эффект сопряжения).

4. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и, наоборот, химическое строение вещества определяет его свойства.

Электронные представления в органической химии

Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

Сегодня сущность теории можно выразить так: **физические и химические свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим пространственным и электронным строением.**

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии.

2. Общая характеристика класса алканов: строение, номенклатура, изомерия

Предельные углеводороды (алканы, парафины, насыщенные углеводороды) – органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой одинарными (или σ -связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} .

В пределах каждого класса органические вещества объединяются в *гомологические ряды*. Гомологический ряд - это ряд веществ одного класса, в пределах которого каждый последующий представитель отличается от предыдущего на группу CH_2 , которая называется гомологической разностью. Вещества, входящие в один гомологический ряд, являются по отношению друг к другу **гомологами**, т. е. отличаются друг от друга на одну или несколько гомологических разностей.

Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса **-ан**: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$ и т.д.

Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков даны в таблице 1:

Таблица 1 – Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их радикалов

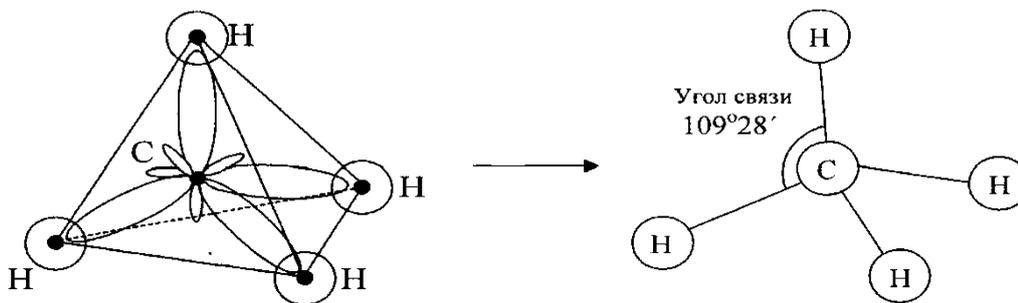
Углеводороды-алканы		Радикалы	
формула	название	формула	название
CH_4	метан	CH_3-	метил
C_2H_6	этан	C_2H_5-	этил
C_3H_8	пропан	C_3H_7-	пропил
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9-	бутил
C_5H_{12}	пентан	$C_5H_{11}-$	амил ^{**}
C_6H_{14}	гексан	$C_6H_{13}-$	гексил
C_7H_{16}	гептан	$C_7H_{15}-$	гептил
C_8H_{18}	октан	$C_8H_{17}-$	октил
C_9H_{20}	Нонан ^{***}	$C_9H_{19}-$	нонил
$C_{10}H_{22}$	декан	$C_{10}H_{21}-$	децил

Из этих формул видно, что в алканах имеются два типа химических связей: **C–C** и **C–H**.

Связь **C–C** является ковалентной неполярной. Связь **C–H** - ковалентная слабополярная, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2.5 - для углерода и 2.1 - для водорода). Образование ковалентных связей в алканах за счет общих электронных пар атомов углерода и водорода можно показать с помощью электронных формул:

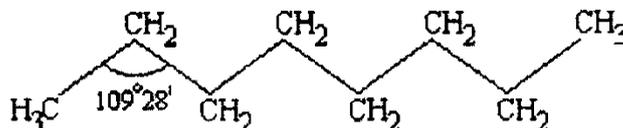
Атомы углерода и атомы углерода и водорода в молекулах алканов связаны σ -связью.

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации или в **первом валентном** состоянии. Следовательно, в каждом из них имеются 4 гибридных электронных облака, которые, стремясь к максимальному расталкиванию, по отношению друг к другу, располагаются в пространстве под углом **$109^\circ 28'$** . Зная это, можно наглядно показать пространственное электронное строение алканов. Так, для метана оно будет следующим:



Данная структура называется **тетраэдром**.

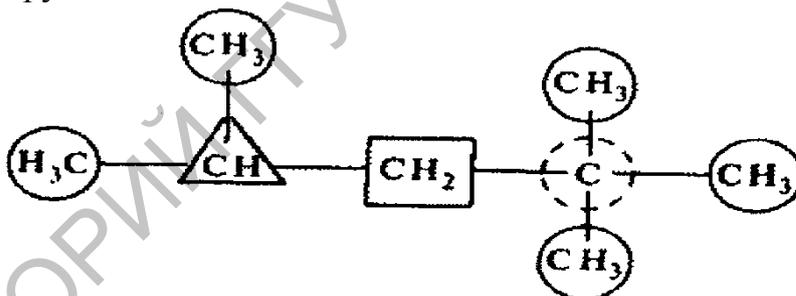
У более тяжёлых представителей класса алканов углеродная цепь имеет следующее пространственное строение:



Атомы углерода в алканах могут различаться по характеру своего соединения с другими углеродными атомами. Атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называется **первичным**, с двумя – **вторичным**, с тремя – **третичным** и, наконец, с четырьмя – **четвертичным**.

Такое деление имеет большое значение, так как водородные атомы при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах обладают различной реакционной способностью.

Это можно пояснить на примере: здесь первичные углеродные атомы обведены кружком, вторичный – квадратом, третичный – треугольником, четвертичный – пунктирным кружком.



Номенклатура алканов

На данный момент развития науки используется три вида номенклатуры:

- международная или заместительная;
- рациональная;
- тривиальная.

Наибольшее применение нашла **международная** номенклатура (ИЮПАК).

Согласно её правилам, названия всех предельных углеводородов оканчиваются суффиксом «ан». Но если требуется назвать вещество, молекулы которого имеют очень сложное строение, то необходимо придерживаться определённой очередности действий:

Порядок построения названия разветвленного алкана по ИЮПАК

1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине

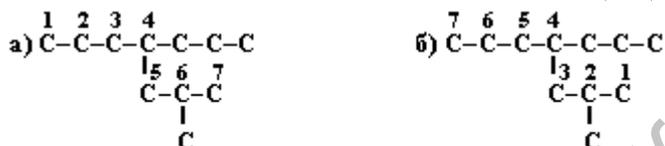
цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная.

Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):



В случае (а) цепь имеет 1 заместитель, а в (б) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (б).

2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы С, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи. Например:



неправильно

правильно

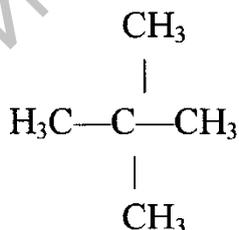
3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).

4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК).

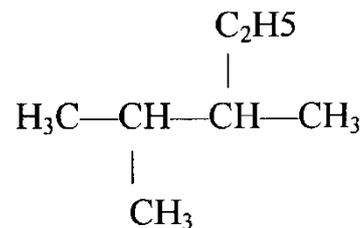
5. Назвать главную цепь углеродных атомов, т.е. соответствующий нормальный алкан.

Таким образом, в названии разветвленного алкана корень+суффикс – *название нормального алкана (греч. числительное+суффикс "ан")*, приставки – *цифры и названия углеводородных радикалов*.

По **рациональной** номенклатуре алканы рассматривают как производные простейшего углеводорода — метана, в молекуле которого один или несколько водородных атомов замещены на радикалы. Эти заместители (радикалы) называют по старшинству (от менее сложных, к более сложным). Если эти заместители одинаковые, то указывают их количество. В основу названия включают слово "метан":



тетраметилметан (2,2-диметилпропан)



метилэтилизопропилметан
(2,3-диметилпентан)

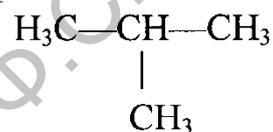
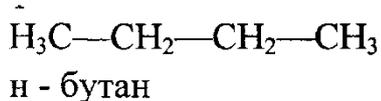
Наряду с международной номенклатурой в быту часто используется **тривиальная номенклатура**, сохраняющая традиционные исторически сложившиеся названия веществ. Так, согласно ей, метан называется «болотным газом», «природным газом», «фудничным газом».

Изомерия

Изомеры – это соединения с одинаковым качественным и количественным составом. Одинаковой относительной молекулярной массой, которые отличаются по химическому строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие, этого различаются по физическим и химическим свойствам.

1. Структурная изомерия

В молекулах метана, этана и пропана может быть только один порядок соединения атомов. Если в молекуле алкана содержится более трех углеродных атомов, то порядок их соединения может быть различным — появляется возможность изомерии. Например, для углеводорода C_4H_{10} возможны два изомера. Один из этих изомеров (н-бутан) содержит неразветвленную углеродную цепь, а другой – изобутан – разветвленную (изостроение). Таким образом, молекулы бутана и изобутана, имея одинаковый состав, различаются между собой химическим строением, т.е. они являются структурными изомерами. Изомеры обладают сходными химическими свойствами и различными — физическими.



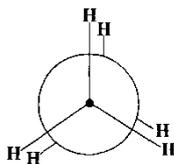
изобутан
2-метилпропан
триметилметан

Конформационная изомерия (её ещё называют поворотной) обусловлена различным положением атомов водорода относительно σ -связи без изменения валентных углов и длины связи.

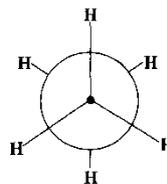
Поворотные изомеры молекулы представляют собой энергетически неравноценные ее состояния. Их взаимопревращение происходит быстро и постоянно в результате теплового движения. Поэтому поворотные изомеры не удается выделить в индивидуальном виде, но их существование доказано физическими методами. Некоторые конформации более устойчивы (энергетически выгодны) и молекула пребывает в таких состояниях более длительное время.

Например, у этана:

Заслонённая формула Ньюмена:



Заторможенная формула Ньюмена



В состав углеводородов разветвлённого строения входят боковые радикалы или заместители.

Радикал - это атом или группа атомов, имеющая один или несколько неспаренных электронов. Их можно изображать либо со свободными связями ($\text{CH}_3\text{-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$, Cl- и т. д.), либо с неспаренными электронами ($\text{CH}_3\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5\bullet$, $\text{Cl}\bullet$). Названия радикалов образуются от названий соответствующих алканов с заменой суффикса «ан» на «ил».

В ряду радикалов мы также встречаемся с явлением изомерии. Причем число изомеров у радикалов значительно больше, чем у соответствующих им алканов. Например, пропан, как известно, изомеров не имеет, а радикал пропил имеет два изомера: *n*-пропил и изо-пропил:



Это связано с тем, что свободная валентность может находиться при разных углеродных атомах (вторичном и третичном). В предыдущей таблице 1 приведены первичные радикалы, образованные из алканов нормального строения. В таблице 2 приведены наиболее широко употребляемые углеводородные радикалы.

Таблица 2 – Наиболее широко употребляемые углеводородные радикалы

Алкан		Соответствующий алкильный радикал	
Название	Строение	Название	Строение
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	пропил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		изопропил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \phantom{\text{CH}_3\text{CHCH}_3} \end{array}$
Бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>n</i> -бутил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$
		втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \phantom{\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3} \end{array}$
2-Метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		трет-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

В приведенных названиях радикалов используют обозначения:

n-нормальный,

втор-вторичный,

трет-третичный.

Как видно из таблицы, свободная валентность в радикале может находиться при разных углеродных атомах. Если свободная валентность в

радикале находится у первичного атома углерода, то такой радикал называется **первичным**. Соответственно этому могут быть **вторичные** (свободная валентность принадлежит вторичному атому углерода) и **третичные** (свободная валентность у третичного углеродного атома) радикалы:

- H_3C - первичный одновалентный радикал (метил);
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - вторичный одновалентный радикал (изопропил);
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - третичный одновалентный радикал (трет-бутил).

Физические свойства

Первые четыре члена гомологического ряда метана — газообразные вещества, начиная с пентана — жидкости, а углеводороды с числом углеродных атомов 16 и выше — твердые вещества (при обычной температуре).

Температура кипения алканов с разветвленной цепью ниже, чем соединений нормального строения. С увеличением длины цепи на один атом углерода температура кипения повышается на $20^\circ - 30^\circ \text{C}$, за исключением метана, этана, пропана. Химически чистые алканы - бесцветные, практически нерастворимые в воде вещества. Нерастворимость в воде объясняется неполярным строением их молекул. Они легче воды и в ней практически не растворяются. Не растворяются также в других растворителях с высокой полярностью. Но жидкие алканы являются хорошими растворителями для твердых представителей.

Метан и этан, а также высшие алканы не имеют запаха, но среди других легколетучих низших углеводородов встречаются соединения, обладающие слабым запахом. Алканы - горючие вещества. Метан горит бесцветным пламенем.

Таблица 3 – Физические свойства алканов

Отдельные представители		Физические свойства	
Название	Структурная формула	T пл. $^\circ\text{C}$	T кип. $^\circ\text{C}$
Метан	CH_4	-183	-161,5
Этан	CH_3CH_3	-172	-89
Пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-188	-42
Бутан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	-0,5
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-91	98
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126
Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151
Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-30	174
Пентадекан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	10	270,5
Эйкозан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	37	343

2. Химические свойства. Характеристика реакционной способности

В алканах все атомы связаны между собой прочными (s-связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому алканы *не вступают* в реакции присоединения. При обычных условиях они проявляют высокую химическую устойчивость. По этой причине алканы в свое время получили название *парафинов* (от лат. parum affinis — мало деятельный, мало сродства).

Основные химические превращения алканов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (при нагревании или облучении УФ-светом). При этом может произойти или разрыв связи (C—H) с последующим замещением атома водорода на другой атом или группу атомов, или же разрыв молекулы по связи (C—C). Несмотря на то что энергии этих связей равны соответственно 415-420 (для первичных углеродных атомов) и 350 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идет по связи (C—H). Это связано с тем, что связь (C—H) более доступна для реагента.

Поскольку алканы – соединения неполярные, то при разрыве связей образуются главным образом не ионы, а радикалы, т.е. этот процесс идет по гомолитическому механизму.

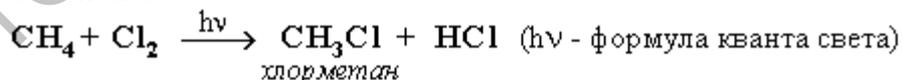
Таким образом, для алканов различают два основных типа химических реакций:

- А. реакции замещения водорода (с разрывом связи C—H);
- Б. реакции расщепления (с разрывом связей C—C и C—H);
- В. изомеризации;
- Г. окисления.

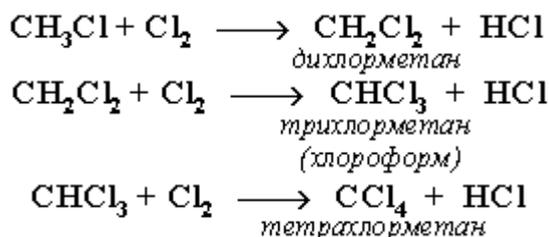
А. Реакции замещения

1. Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

Хлорирование метана:



При достаточном количестве хлора реакция продолжается дальше и приводит к образованию смеси продуктов замещения 2-х, 3-х и 4-х атомов водорода:

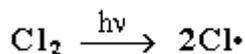


Данная реакция инициируется светом и протекает по цепному механизму. **Фторирование** метана и его ближайших гомологов протекает со взрывом. Взрыв при хлорировании возможен только при интенсивном освещении, а также

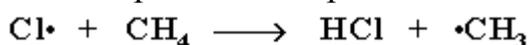
при УФ - облучении. **Бромирование** протекает относительно медленно, а прямое **иодирование** невозможно.

Галогенирование протекает в несколько стадий. При этом на каждой из них образуются всё более галогензамещённые продукты:

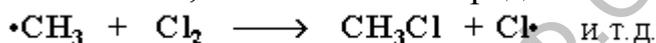
Стадия 1 – зарождение цепи – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле Cl_2 на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) $\cdot\text{Cl}$:



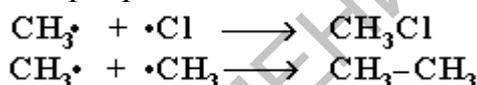
Стадия 2 – рост (развитие) цепи. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



(Реакция $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$ не идет, т.к. энергия атомарного водорода $\text{H}\cdot$ значительно выше, чем метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$).

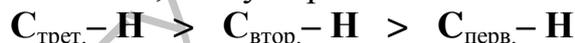


Стадия 3 – обрыв цепи. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:

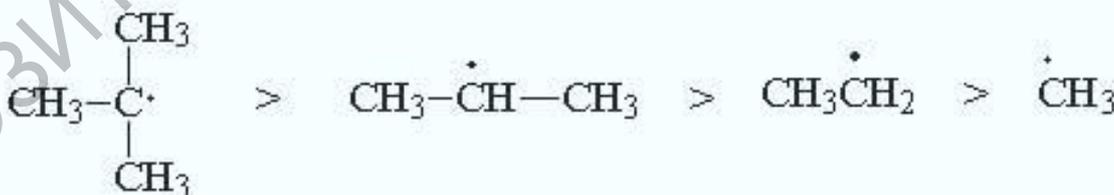


В заключении можно сделать некоторые выводы:

1. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.

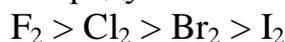


Свободный атом галогена атакует, прежде всего, атом водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и в последнюю очередь у первичного, т.е. проявляется избирательность в атаке галогена. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом - энергия связи 376 кДж/моль; затем вторичного - 390 кДж/моль и, наконец, первичного - 415 кДж/моль. Поэтому и устойчивость образующихся при этом радикалов будет уменьшаться в ряду:



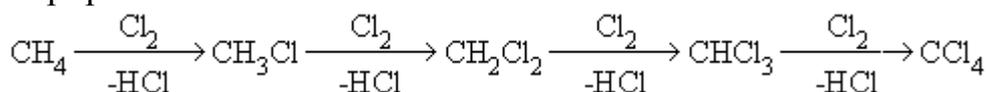
2. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

3. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:

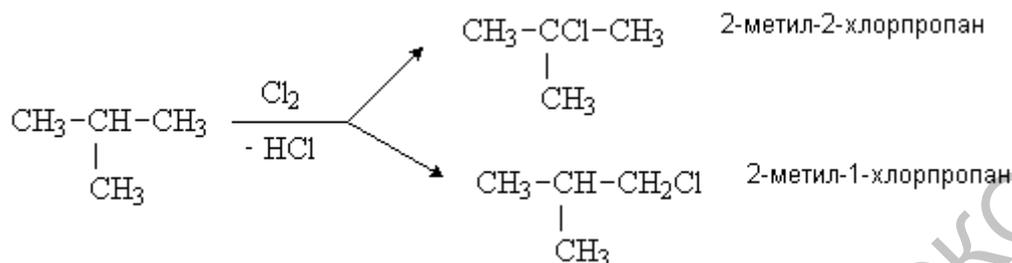


Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

Хлорирование, как правило, не удается остановить на стадии монозамещения. Так, при хлорировании метана образуется смесь продуктов моно- и полихлорирования:

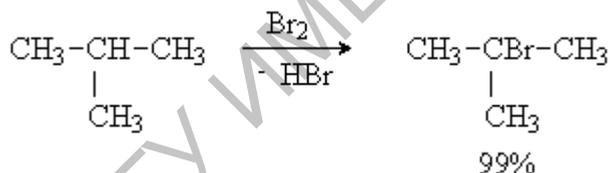


Если алкан имеет более сложное строение, то возможно несколько направлений замещения с образованием изомерных моногалогенпроизводных. Например, при хлорировании изобутана образуется смесь двух моноклорпроизводных:



Таким образом, реакции хлорирования протекают **неселективно** с образованием смеси продуктов замещения.

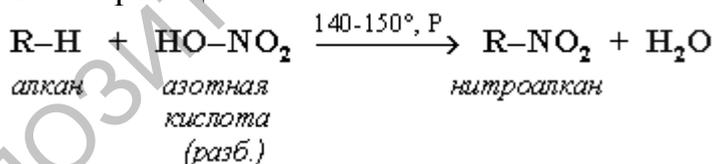
Бромирование алканов, в отличие от хлорирования, протекают **региоселективно**, так как радикалы брома обладают существенно меньшей реакционной способностью. Например, бромирование изобутана в таких условиях протекает с образованием исключительно 2-бром-2-метилпропана:



2. Нитрование алканов (реакция Коновалова)

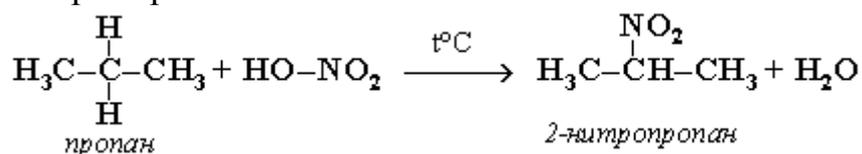
На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO₂. Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.

Схема реакции:

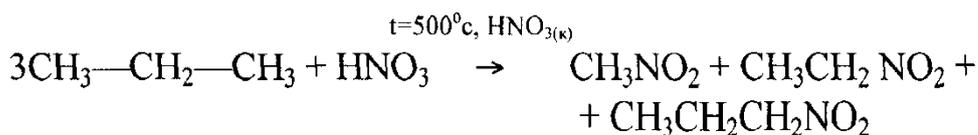


При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С-Н-связей, характерный для реакций радикального замещения: Стрет.-Н > Свтор.-Н > Сперв.-Н

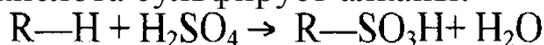
Например:



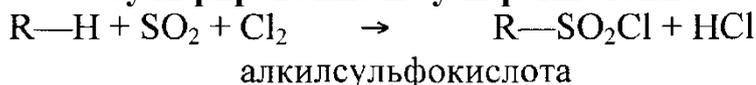
Если алканы нитруют концентрированной HNO_3 при $t = 500^\circ\text{C}$, то наблюдается разрыв связи (C-C) и образуются мононитропроизводные, имеющие разную длину цепи:



3. Сульфирование. При обычной температуре серная кислота с алканами не реагирует, но при слабом нагревании дымящаяся серная кислота сульфировает алканы:



4. Сульфирование и сульфокисление:

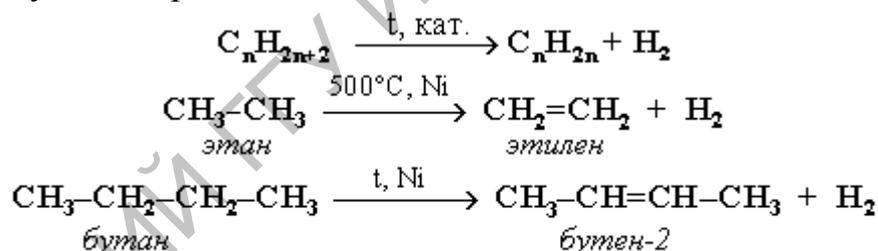


Катализатором данной реакции являются органические пероксиды или УФ - излучение.

Б. Реакции расщепления

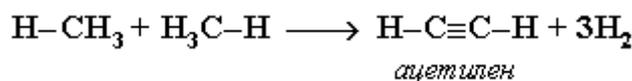
1. Дегидрирования

Реакция дегидрирования или отщепления водорода происходит в присутствии катализатора, например, Cr_2O_3 и при нагревании, то есть, из предельных углеводородов за счёт разрыва связи (C-H) можно получить непредельные углеводороды:



Наряду с бутеном-2 в этой реакции образуется также бутен-1.

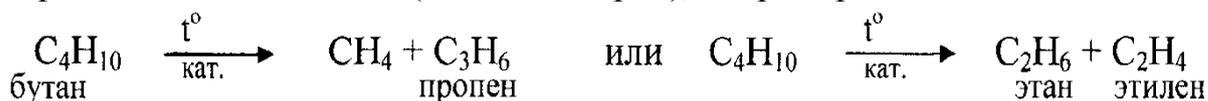
При $t = 1500^\circ\text{C}$ происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:



Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

2. Крекинг – расщепление молекул органических соединений с разрывом связей (C-C) под действием высоких температур.

Различают два вида крекинга: **термический и каталитический** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов). При крекинге алканов образуются алканы с меньшей длиной углеродной цепи и непредельные соединения (иногда водород), например:

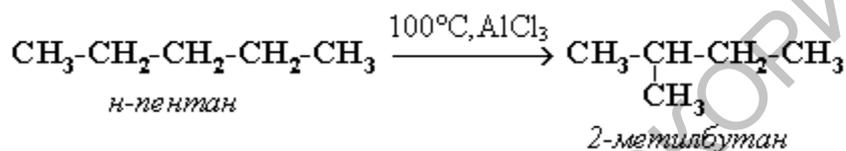


Ещё одной реакцией, идущей с разрывом (С-С) связи является **пиролиз** (более подробно смотри в лекции природные источники углеводородов).

В. Изомеризация

Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т.е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.

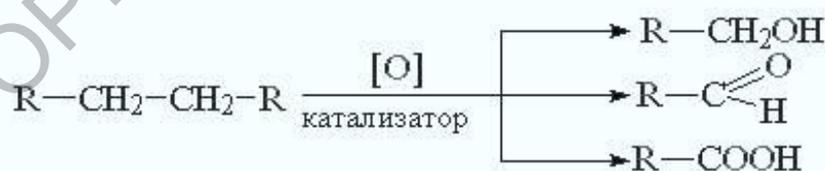
Например, изомеризация н-пентана в изопентан (2-метилбутан) происходит при 100°C в присутствии катализатора хлорида алюминия:



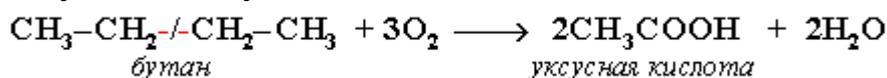
Г. Реакции окисления

Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления.

2. При обычных условиях алканы устойчивы к действию даже сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Поэтому при добавлении к алканам водного раствора перманганата калия окраска раствора не меняется. Однако при каталитическом окислении (в присутствии солей марганца) и одновременном нагревании происходит окисление алканов (особенно высших) с образованием многих кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др.).

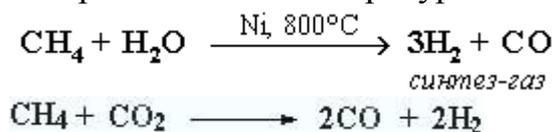


Например, в промышленности широко используется способ получения уксусной кислоты окислением кислородом воздуха бутана. Реакция протекает по радикальному механизму.



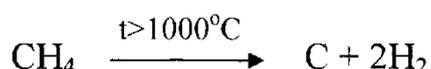
3. Важное значение имеет реакция взаимодействия метана с водяным паром (**конверсия метана**), в результате которой образуется смесь оксида углерода (II) с водородом – "синтез-газ":

Основным способом переработки метана является его конверсия - окисление водяным паром, кислородом или оксидом углерода (IV) в присутствии катализатора и при высокой температуре:



Эта реакция используется для получения водорода. Синтез-газ служит сырьем для получения различных углеводородов.

При температурах выше 1000°C происходит разрыв всех химических связей и продуктами термического расщепления алканов является углерод и водород:

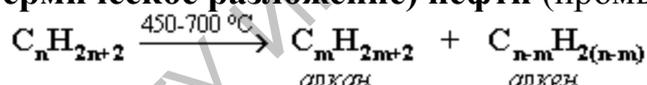


4. Способы получения и практическое использование

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Природной смесью твердых высокомолекулярных алканов является горный воск (озокерит) — разновидность твердого природного битума.

Используются также синтетические методы:

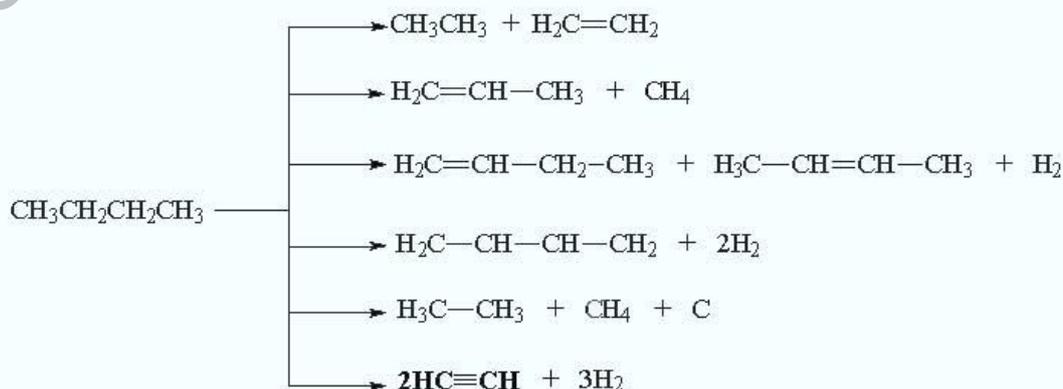
1. Крекинг (термическое разложение) нефти (промышленный способ)



При крекинге алканы получают вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

Различают два основных типа крекинга - *термический* и *каталитический*.

Термический крекинг проводят при температуре $470-650^\circ\text{C}$ и давлении до 7 МПа. Углеводороды с большой молекулярной массой при крекинге превращаются в более ценные продукты - предельные и непредельные углеводороды с более низкой молекулярной массой. Например, при крекинге бутана можно получить:



Строение продуктов крекинга определяется структурой исходного алкана и условиями проведения крекинга. Термический крекинг - свободнорадикальный процесс.

Продукты крекинга разделяют на ректификационной колонне. Наиболее ценная жидкая фракция - бензиновая. Бензин, полученный при крекинге, имеет более высокое октановое число, чем бензин прямой перегонки нефти. Однако химическая стойкость такого бензина невысокая, так как в его состав входят алкены, которые со временем окисляются и образуют смолообразные продукты.

Каталитический крекинг протекает в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, Cr_2O_3 , алюмосиликаты) при температуре $470-500^\circ C$ и давлении $0,01-0,1$ МПа. Каталитическому крекингу подвергают в основном дизельную фракцию. При этом происходит не только разрыв углеводородных цепей в молекуле (как при термическом крекинге), но и процессы **изомеризации** – превращение неразветвленных углеводородов в разветвленные. Это способствует образованию высокооктанового горючего.

Каталитический крекинг – более прогрессивный метод переработки нефтяного сырья, чем термический.

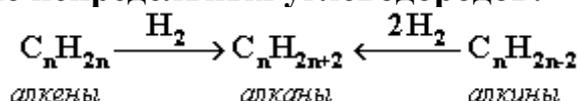
В результате каталитического крекинга образуется смесь жидких и газообразных углеводородов, которые разделяют на ректификационных колоннах. Газы каталитического крекинга содержат предельные (пропан и бутан) и непредельные (пропен и бутен) углеводороды. После разделения их используют для синтеза разнообразных органических соединений.

Пиролиз и риформинг. Если продукты нефтепереработки нагревать до температуры $650-700^\circ C$ при обычном давлении, то такой процесс называют пиролизом. При этом также происходит разрыв длинных углеродных цепей на более короткие. В результате увеличивается выход газообразных продуктов.

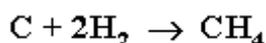
Бензин, полученный перегонкой нефти, можно превратить в высокосортный путем каталитического **риформинга**. Он протекает **при $500^\circ C$ в присутствии платинового катализатора**. Если при крекинге в качестве сырья используют различные фракции нефти (от лигроина до мазута), то при риформинге сырьем служат низкооктановые бензины или лигроины, из которых получают высокооктановые бензины и ароматические углеводороды (в основном бензол).

Пиролиз и каталитический риформинг являются разновидностью крекинга нефтепродуктов.

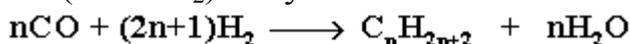
2. Гидрирование непредельных углеводородов:



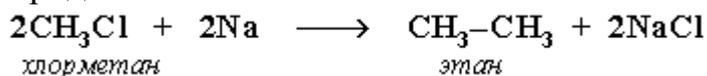
3. Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



4. Из синтез-газа (CO + H₂) получают смесь алканов:

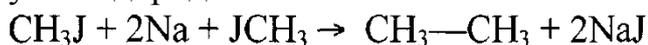


5. Синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



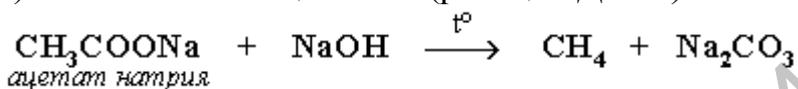
(реакция Вюрца)

Если в реакцию ввести два различных галогеноводорода, то получится смесь углеводородов:

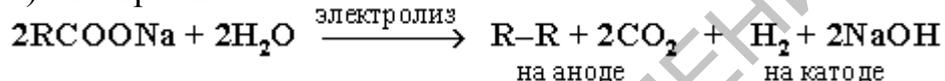


6. Из солей карбоновых кислот:

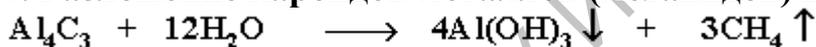
а) сплавление со щелочью (реакция Дюма)



б) электролиз по Кольбе



7. Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



Применение алканов

Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

- Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива.
- Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей.
- Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике.
- Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине.
- Парафин (смесь твердых алканов C₁₉-C₃₅) - белая твердая масса без запаха и вкуса (t_{пл} = 50-70°C) - применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т.д.
- Нормальные предельные углеводороды средней молекулярной массы используются как питательный субстрат в микробиологическом синтезе белка из нефти.

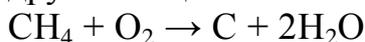
- Большое значение имеют галогенопроизводные алканов, которые используются как растворители, хладоагенты и сырье для дальнейших синтезов.
- В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

Отдельные представители

Метан является главной составной частью природных (до 98 %) и попутных газов. В значительных количествах он присутствует в газах нефтепереработки. Метан используют в основном в качестве дешевого топлива в промышленности и быту.

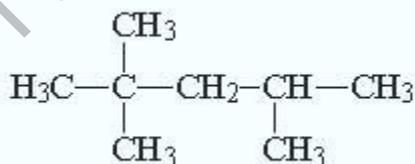
Метан – бесцветный газ, без запаха. Для обнаружения его утечки в газопроводах используют некоторые сильно пахнущие вещества (одоранты), например низшие тиоспирты

Метан является ценным сырьем для химической промышленности. Из него получают ацетилен, галогенопроизводные, метанол, формальдегид и другие вещества. Метан служит для производства синтез-газа, газовой сажи:



Этан C_2H_6 , **пропан** C_3H_8 , **бутан** C_4H_{10} и **пентан** C_5H_{12} применяют для получения соответственно этилена, пропилена, дивинила и изопрена. Пропан в смеси с бутаном используют в качестве топлива (бытовой сжиженный газ, транспортируемый в баллонах).

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) - ценная составная часть высококачественного горючего (бензина) для двигателей внутреннего сгорания:



Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. В двигателях внутреннего сгорания детонация вызывается преждевременным воспламенением горючей смеси. Наименее детонируют разветвленные углеводороды, например такие, как изооктан. Его стойкость к детонации принята за 100 (н-гептан, наоборот, за 0). Поэтому качество бензинов характеризуют **"октановым числом"** (например, 76; 93 и др.). Для повышения детонационной стойкости бензина к нему добавляют антидетонаторы (тетраэтилсвинец и др.).

Средние члены гомологического ряда метана ($\text{C}_7 - \text{C}_{17}$) используют как растворители и моторное топливо.

Высшие алканы ($\text{C}_{18} - \text{C}_{44}$) применяют для производства высших кислот и спиртов, синтетических жиров, смазочных масел, пластификаторов и непредельных соединений.

Образование метана при анаэробном биологическом расщеплении целлюлозы; метаболическое расщепление алканов. В настоящее время

промышленность и жилые массивы производят большое количество отходов, которые необходимо утилизировать и переработать. Из органических отходов можно получить биогаз. В анаэробных условиях бактерии разлагают органический субстрат, а биогаз является промежуточным продуктом их обмена веществ.

Анаэробные бактерии – это микроорганизмы, использующие кислород в минимальных количествах для своей жизнедеятельности. Обычно для окисления органики живые существа используют вдыхаемый кислород (углерод окисляется, кислород восстанавливается). Однако в областях, бедных кислородом, встречаются анаэробные бактерии, обходящиеся без кислорода и пользующиеся каким-нибудь другим окислителем. Анаэробные микроорганизмы были открыты французским ученым Луи Пастером в 1861 г. Это открытие стало сенсацией для ученых-биологов, полагавших, что жизнь невозможна без дыхания и использования кислорода.

В дальнейшем оказалось, что спорообразующие анаэробы – не какие-нибудь редко встречающиеся диковинки, а очень широко распространенные по всей поверхности Земли организмы. Последующие исследования многих микробиологов показали, что самые различные природные среды, в том числе полностью лишенные молекулярного кислорода, населены множеством микроскопических организмов, принимающих самое активное участие в круговороте веществ на Земле.

Глубокое изучение обмена веществ анаэробов позволило использовать их в промышленности как продуцентов ряда ценных для народного хозяйства соединений.

В настоящее время промышленность и жилые массивы производят большое количество отходов, которые необходимо утилизировать и переработать. Из органических отходов можно получить биогаз. В анаэробных условиях бактерии разлагают органический субстрат, а биогаз является промежуточным продуктом их обмена веществ.

В мире в настоящее время используется или разрабатывается около 60 разновидностей технологий получения биогаза. Наиболее распространённый метод – анаэробное сбраживание в метатанках (резервуары для биологической переработки), без доступа воздуха, или анаэробных колоннах. Часть энергии, получаемой в результате утилизации биогаза, направляется на поддержание процесса.

Бактерии перерабатывают биомассу в биогаз при температуре выше 25°C. В странах с жарким климатом нет необходимости подогревать метатанк. Процесс основан на разложении (гниении) под воздействием бактерий, принадлежащих к двум большим семействам асидогенов и метаногенов, предварительно сортированного ТБО (органические отходы, густая грязь) в металлических емкостях без доступа воздуха при средней температуре около + 55°C. Этот газ подается под давлением в очистительную систему, а потом выделяется в два компонента – метан и углекислый газ.

Биогаз состоит из 55-75% метана и 25-45% углекислого газа, включая небольшие примеси сероводорода. Период образования качественного биогаза составляет от 7 до 15 дней.

Процесс разложения происходит в четыре этапа, в каждом из которых участие принимают разные группы бактерий.

На первом этапе аэробные бактерии перестраивают высокомолекулярные органические субстанции (белок, углеводы, жиры, целлюлозу) с помощью энзимов на низкомолекулярные соединения, такие как моносахариды, аминокислоты, жирные кислоты и воду. Этот процесс называется гидролиз.

Далее расщеплением занимаются кислотообразующие бактерии. В этом процессе частично принимают участие анаэробные бактерии, употребляющие остатки кислорода и образующие тем самым необходимые для метановых бактерий анаэробные условия. На этом этапе вырабатываются: кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая, капроновая и молочная), спирты и кетоны (метанол, этанол, пропанол, бутанол, глицерин и ацетон), газы (двуокись углерода, углерод, сероводород и аммиак). Этот этап называют этапом окисления.

После этого кислотообразующие бактерии создают из органических кислот исходные продукты для образования метана: уксусную кислоту, двуокись углерода и водород.

На последнем этапе образуется метан, двуокись углерода и вода. 90% всего метана вырабатывается на этом этапе, 70% происходит из уксусной кислоты. Таким образом, образование уксусной кислоты (то есть третий этап расщепления) является фактором, определяющим скорость образования метана. Получение биогаза экономически оправдано при переработке постоянного потока отходов, например на животноводческих фермах.

Биогаз собирают, предотвращая загрязнение атмосферы, и используют в качестве топлива для производства: электроэнергии, тепла или пара, или в качестве автомобильного топлива. С учетом российских условий метан, выработанный из биогаза, или биогаз в основном его виде могут использоваться в виде топлива для малых котельных, автотранспорта и выработки электроэнергии.

Выделенный метан из биогаза является сырьем для получения многих ценных продуктов химической промышленности – метанола, формальдегида, ацетилен, сероуглерода, хлороформа, синильной кислоты, сажи.

Оставшийся высококачественный компост и обогащенное азотом удобрение продаётся предприятиям сельского хозяйства и частным лицам. Данная технология считается полностью безотходным производством, где каждый компонент имеет свое применение.

5. Алканы, как компоненты растительных восков и синтетические аттрактанты

Некоторые растения обладают способностью продуцировать восковидные вещества, которые могут быть обнаружены в различных частях растений: на листьях пальм — карнаубский, в плодах — японский, в некоторых травах — канделильский воск. Наибольшее применение в хозяйственной деятельности человека нашли карнаубский, пальмовый и канделильский воски.

Карнаубский воск добывается из листьев пальм особых пород, произрастающих в тропических странах. Воск снимают с поверхности листа, а также извлекают из самого листа. Очищенный карнаубский воск представляет собой твердый хрупкий продукт желто-зеленого цвета. Он содержит главным образом жирный эфир (80-85 %), свободный спирт (10-15 %), кислоты (3-6 %) и углеводороды (1-3 %). Что характерно, карнаубский воск содержит этерифицированные жирные диолы (приблизительно 20 %), жирные оксикислоты (приблизительно 6 %) и коричную кислоту ($C_6H_5CH=CHCOOH$) (приблизительно 10 %), которая (антиокислитель в свободной форме) может быть гидроксильной (окси -ОН) или метоксилированной (метокси -OCH₃). Этот воск — самый твердый из всех натуральных восков, а также имеющий самую высокую температуру плавления (78-85°C).

Он используется главным образом в смеси с пчелиным воском, для изготовления различных полирующих средств для ботинок, пола и мебели, а также в косметике (помады, крема) и в пищевой промышленности (глазурь для леденцов, жвачки ...). Карнаубский воск используется также в бумажной промышленности в производстве копировальной бумаги.

Пальмовый воск



Cerroxylon andicola
Hb. et Bonpl.

Пальмовый воск покрывает собой ствол пальмы *Cerroxylon andicola* Hb. et Bonpl. (*Iriartea andicola*), в большом количестве встречающейся на Андах Новой Гренады на высоте между 2600 и 3000 метрами. Кору соскабливают и воск очищают обыкновенными способами.

Он представляет серый порошок, плавящийся выше температуры кипения воды, растворяющийся легко при нагревании в спирте и эфире, но труднее на холоде; выделяющаяся при охлаждении спиртовых растворов часть плавится при 72° и обладает очень близким с пчелиным воском элементарным составом. Пальмовый воск с примесью сала идет на выделку свечей.

Канделильский воск



E. antisiphilitica

Канделильский воск вырабатывается маленькими кустами в Мексике, *Euphorbia cerifera* и *E. antisiphilitica* (*Euphorbiaceae*). Он добывается кипячением растения (чтобы отделить воск от растительного материала). Воск всплывает, снимается и идет на обработку.

Канделильский воск содержит углеводороды (приблизительно 50 % C₂₉ к C₃₃), эфиры (28-29 %), спирты, свободные жирные кислоты (7-9 %), и смолы (12-14 %). Температура плавления равна 67-79°C.

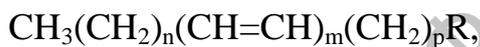
Этот воск использовался главным образом в смешанном виде с другими восками, чтобы укрепить их, не поднимая температуру плавления.

Канделильский воск используется в косметике (губные бальзамы и лосьоны), в фармацевтике и в продуктах питания (E 902, GRAS), чтобы улучшить стабильность и текстуру как замена пчелиному воску (точка плавления: 66-71°C). Одно из главных применений канделильского воска было использование его как связующее вещество для жевательных резинок.

Аттрактанты (от лат. *attraho* притягиваю к себе) — природные или синтетические вещества, вызывающие у воспринимающих их существ движение к источнику запаха.

Вещества аттрактанты в живой природе обнаружены у насекомых, нематод, паукообразных, ракообразных, рыб, млекопитающих, в водорослях.

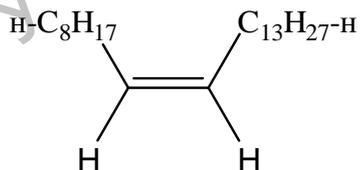
Впервые аттрактанты были обнаружены в 1961 году у самки тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Общая формула часто встречающегося аттрактанта у насекомых отряда чешуекрылых *Lepidoptera*:



где R = OH, CHO, ОСОСН₃;

n = 1—6; m = 0, 1 или 2; p = 6, 8 или 10.

Например, мускалур



Половой аттрактант самки домашней мухи

Наиболее хорошо изучены половые аттрактанты, привлекающие партнеров для спаривания. К аттрактантам также относятся запахи, привлекающие насекомых к объектам питания и к субстрату для откладывания яиц. Большинство аттрактантов действуют в очень низких концентрациях. Так, аттрактанты самки тутового шелкопряда может привлечь самца при концентрации 3×10^{-19} г в 1 см³ воздуха. Некоторые растения имитируют половые аттрактанты животных. Так, тропические орхидеи привлекают самцов некоторых насекомых-опылителей, имитируя половые аттрактанты их самок. Синтетические аналоги аттрактантов являются элементом биологических методов защиты растений. Они, например, используются в ловушках для насекомых-вредителей (стенки ловушек намазаны клеем с запахом аттрактантов).

Синтетические половые аттрактанты человека пытаются использовать в специальных парфюмерных продуктах, производители которых обещают

эффект подсознательного привлечения противоположного пола к пользователю этих средств. Впрочем, вопрос эффективности подобной парфюмерии до сих пор является спорным. Что интересно, сами по себе половые аттрактанты человека не имеют ярко выраженного запаха.

Синтетические половые феромоны могут быть использованы и для борьбы с вредителями. Здесь преобладают два направления: метод дезориентации самцов, при котором окружающее пространство насыщается синтетическим половым аттрактантом, и создание «самцового вакуума».

Перспективно использование гормональных препаратов, и особенно синтетических аналогов ювенильного гормона (ювеноидов). Действие последних может проявиться в нарушении метаморфоза и эмбрионального развития и в прекращении диапаузы насекомых. Наиболее известным соединением из этой группы является метопрен.

К группе ингибиторов синтеза хитина относится дифторбензурон, препаративная форма которого носит название димилин. Он обладает овицидным, лярвицидным и стерилизующим действием.

Биологически активные вещества можно применять в комбинации друг с другом (например, ингибиторы синтеза хитина и ювеноиды с инсектицидами, стерилиантами и с энтомофагами).

Ученые из Америки и Швеции совместными усилиями создали вид растений, которые способны производить химические аттрактанты, являющиеся естественными аналогами выделяемые насекомыми для поиска пары. Польза этой разработки в том, что натуральные аттрактанты могут стать альтернативой пестицидам, в производстве которых используют синтетические аттрактанты.

Созданные растения действуют на насекомых-вредителей как «ловушки», привлекая их выделяемым веществом. В процессе опытов ученые применили многоступенчатый процесс генетической модификации растения семейства пасленовых, сходное с табаком. Оно стало выделять молекулы, имитирующие половые феромоны, которые выпускают самки двух видов моли, питающиеся листьями фруктовых деревьев. После этого ловушки с выращенными растениями были установлены в естественных условиях и удачно ловили самцов. Главное преимущество натуральных аттрактантов в том, что их применение исключает использование вредных химпрепаратов. Обработка сельхозпродукции пестицидами и прежде вызывала опасения ученых и населения. Есть сведения, что это вызывает у людей серьезные заболевания, включая раковые опухоли, язву желудка и т.д. Однако на сегодняшний момент более успешным является применение биологических, химических и механических химпрепаратов. Данный подход способствует эффективной борьбе с насекомыми-вредителями.

Тема 2 (УРС): Общие и теоретические основы органической химии

1. Классификация органических соединений
2. Химическая связь и строение органических веществ
3. Взаимное влияние атомов в молекуле
4. Классификация химических реакций

1 Классификация органических соединений

Органические соединения отличаются своей многочисленностью и разнообразием. Поэтому необходима их систематизация. Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

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

Углеродный скелет (углеродная цепь) - последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

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

Классификация соединений по строению углеродной цепи

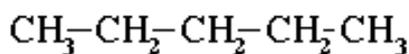
В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические* и *циклические*.



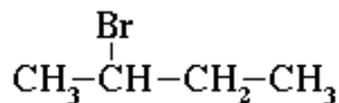
- *Ациклические соединения* - соединения с *открытой* (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также *алифатическими*. Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C-C и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.

Ациклические соединения

предельные



н-Пентан

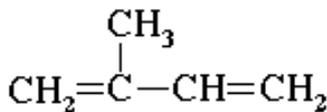


2-Бромбутан

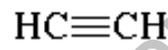
непредельные



Пропилен



Изопрен



Ацетилен

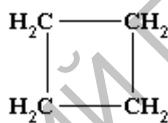
Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной* и *разветвленной цепью*. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

- *Циклические соединения* - соединения с *замкнутой* углеродной цепью.

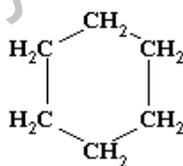
В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения. *Карбоциклические соединения* содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно *алициклические* - и *ароматические* соединения.

Карбоциклические соединения

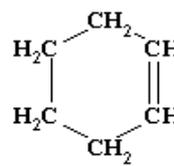
алициклические



Циклобутан

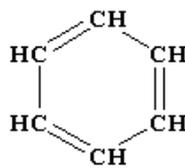


Циклогексан



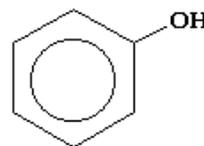
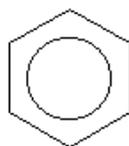
Циклогексен

ароматические



Бензол

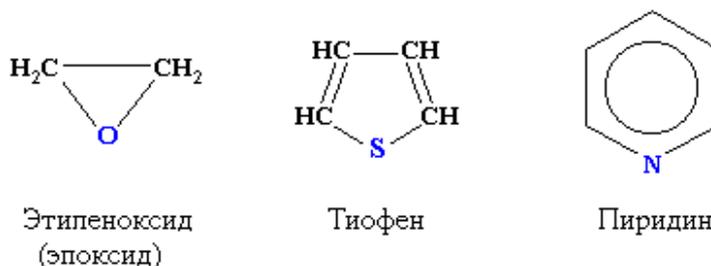
или



Фенол

Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - *гетероатомов* (от греч. *heteros* - другой, иной) - кислород, азот, серу и др.

Гетероциклические соединения



Классификация соединений по функциональным группам

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды *функциональных групп*, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на *классы*. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице:

Классы органических соединений

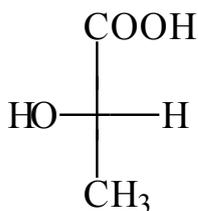
Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-OH	Гидроксиг	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	$R-\overset{R}{\underset{H}{>}}C=O$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$R-\overset{R}{\underset{R}{>}}C=O$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{matrix}$	Карбоксиг	Карбоновые кислоты	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R-Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

Соединения с одной функциональной группой называются **монофункциональными** (метанол CH_3-OH), с несколькими одинаковыми функциональными группами – **полифункциональными** (глицерин)

с несколькими разными функциональными группами – гетерофункциональными

Например:



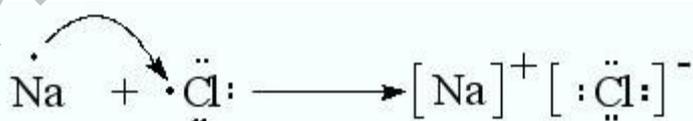
молочная кислота

Как было указано выше, способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей с соседними атомами определяет возможности существования изомеров - разных соединений одного и того же молекулярного состава. Можно выделить следующие виды изомерии.

2. Химическая связь и строение органических веществ

Основные типы химической связи в органических соединениях - ионная, ковалентная и водородная.

Ионная связь встречается в основном в неорганических соединениях. Она образуется при взаимодействии атомов, которые сильно отличаются по электроотрицательности. В этом случае происходит переход валентных электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью к атомам, у которых она больше. В результате такого перехода возникают два противоположно заряженных иона – катион и анион, которые взаимно притягиваются друг к другу. Наиболее типичной ионной связью является связь между металлами и галогенами:



Для органических соединений наиболее характерными являются ковалентная и водородная связи.

Ковалентная связь – основная химическая связь в органических соединениях. Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Такая связь возникает в результате обобществления валентных электронов, которые до образования связи принадлежали двум атомам. Это можно представить в виде схемы:



Если химическая связь между атомами осуществляется одной парой электронов, то ее называют **одинарной (простой) связью** или **σ (сигма)-связью**.

Она образуется при перекрывании двух орбиталей s-электронов (при образовании молекулы водорода) или перекрывании орбиталей s-электрона с sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода (при образовании молекулы метана), или за счет перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (в предельных углеводородах) (рис. 1). Как видно из рисунка, во всех случаях перекрывание происходит по прямой линии, соединяющей центры ядер. Чем больше область такого перекрывания (на рисунке она заштрихована) тем большая электронная плотность сосредоточена в пространстве между ядрами и тем сильнее они "стягиваются". Поэтому s-связь обладает большой прочностью.

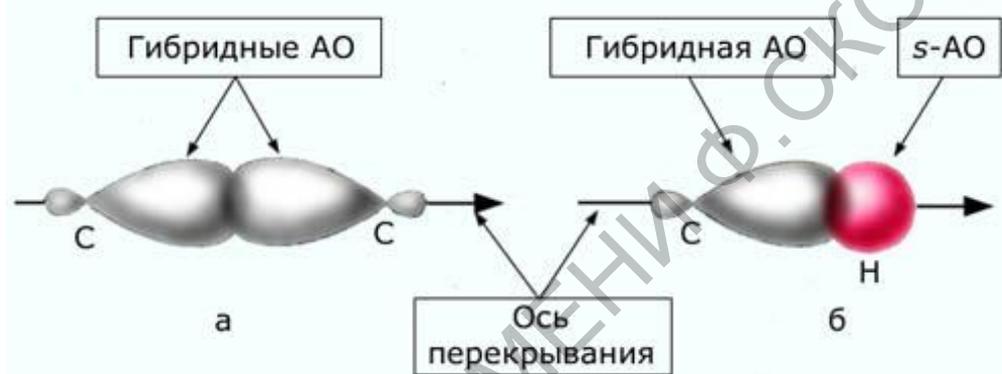


Рисунок 1– Различные виды перекрывания орбиталей при образовании σ -связей: *а* - перекрывание двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (C-C);

б - перекрывание 1s-орбиталей атома водорода с sp^3 -гибридной орбиталью атома углерода (C-H)

Если ковалентная связь образована **двумя или тремя электронными парами**, то она называется **кратной**. Такая связь может быть двойной (с участием двух пар электронов) или тройной (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ - и одной или двух π (пи)-связей. π -Связь образована перекрыванием двух (по одной от каждого атома углерода) негибризованных $2p$ -орбиталей, главные оси которых параллельны (рис. 2). Двойная углерод-углеродная связь характерна для этилена и его производных (алкенов).

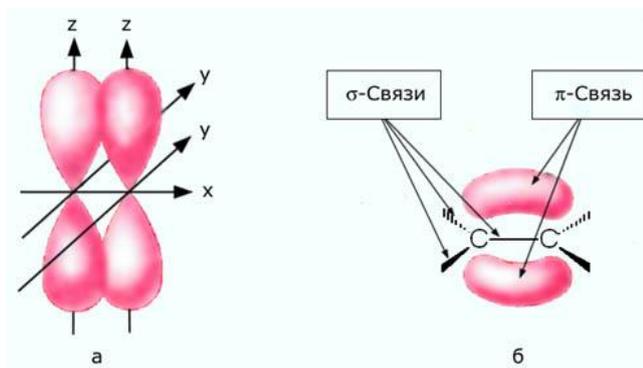


Рисунок 2– Перекрывание двух негибризованных $2p$ -орбиталей

в молекуле этилена: *a* - объемное изображение двух перекрывающихся негибризованных $2p$ -орбиталей; *b* - области максимальной электронной плотности лежат над и под плоскостью расположения \square -связей атомов углерода.

Если происходит перекрывание четырех негибризованных $2p$ -орбиталей (по две от каждого углеродного атома), то возникает тройная связь (рис. 3). Она содержится в ацетилене и его производных (алкинах). При образовании p -связи область перекрывания атомных $2p$ -орбиталей небольшая и электронная плотность в ней невелика. Это связано с тем, что $2p$ -орбитали перекрываются "боками", а не "лбами", в которых электронная плотность выше. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь, а ее электроны легче смещаются в сторону одного из углеродных атомов.



Рисунок 3– Перекрывание четырех негибризованных $2p$ -орбиталей в молекуле ацетилена: *a* - объемное изображение четырех перекрывающихся $2p$ -орбиталей; *b* - схематическое изображение этих орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

Ковалентная связь характеризуется несколькими параметрами: *полярностью, длиной, энергией и направленностью в пространстве* (углами между связями).

Полярность связи определяется степенью смещения электронной плотности между атомами в молекуле. Поэтому ковалентная связь может быть неполярной (центры тяжести отрицательных и положительных зарядов совпадают) и полярной (если эти центры не совпадают).

Образование полярных молекул связано с электроотрицательностью атомов, входящих в состав молекулы. По электроотрицательности атомы могут быть расположены в такой ряд:



Величины электроотрицательности были установлены американским химиком **Л. Полингом** и этот ряд называется шкалой Полинга. Для таблицы Д.И. Менделеева можно изобразить в виде рисунка 4.

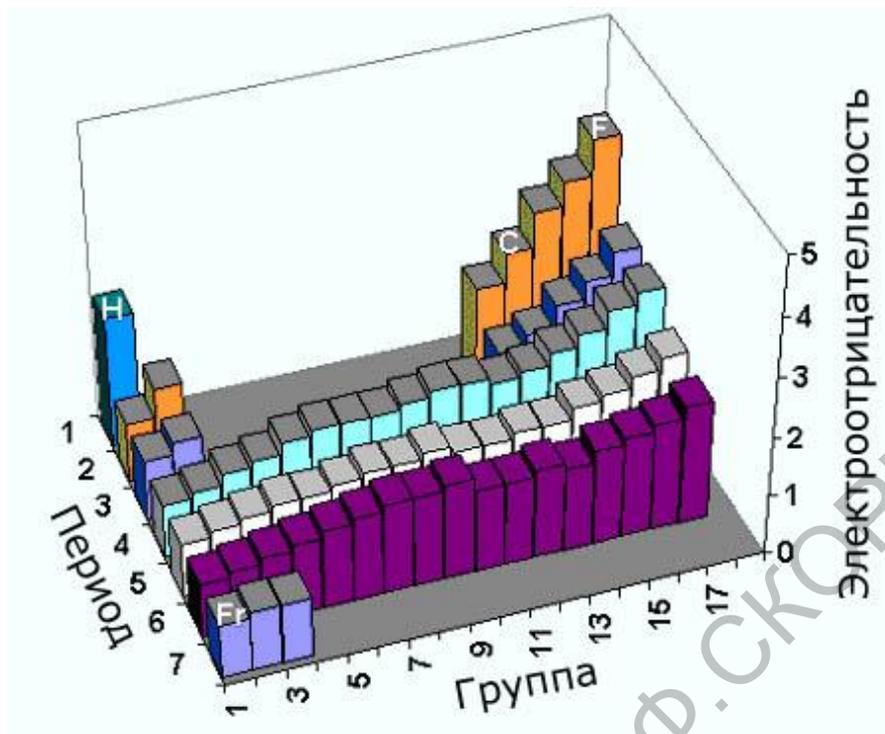
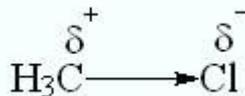


Рисунок 4– Изменение электроотрицательности (по Полингу) элементов в зависимости от их положения в таблице Д.И. Менделеева

$$C_{(sp)} > C_{(sp^2)} > C_{(sp^3)}$$

В результате смещения электронной плотности в сторону электроотрицательного атома возникают *частичные* (неполные) заряды, которые обозначают символами δ^+ и δ^- (само смещение указывают стрелкой):



Полярность связи количественно характеризуется *электрическим моментом диполя*:

$$\mu = e \cdot r$$

где μ - электрический момент диполя (векторная величина, измеряемая в кулон-метрах), Кл·м (или дебаях (D)); $1\text{D} = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м);

e - элементарный заряд;

r - расстояние между центрами тяжести всех зарядов.

Ковалентная связь обладает поляризуемостью - способностью изменять свою полярность, например, под влиянием внешнего воздействия. При этом происходит смещение электронов по отношению к ядрам. Если полярность связи можно рассматривать как статическое явление, вызванное постоянным фактором различной электроотрицательности связанных атомов, то поляризуемость есть явление динамическое, меняющееся.

Длина связи определяет расстояние между ядрами атомов и выражается в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Длина ковалентной связи зависит от ее характера: чем больше кратность, тем она короче (табл. 1).

Таблица 1 – Некоторые параметры ковалентных углерод-углеродных связей

Ковалентная связь	Тип гибридизации атома углерода	Длина связи, нм	Угол между гибридными орбиталями (межвалентные углы)	Энергия связи, кДж/моль*	Форма молекулы
C—C	sp^3	0,154	$109^\circ 28'$	350	Тетраэдрическая
C=C	sp^2	0,134	120°	610	Плоскостная
C≡C	sp	0,120	180°	830	Линейная

*Приведены средние значения энергий.

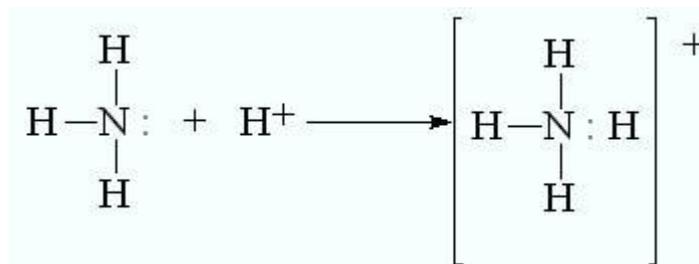
Прочность ковалентной связи характеризуется ее энергией. Чем она выше, тем прочнее связь и тем труднее ее разорвать. Энергия связи измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Ковалентная связь отличается от других видов связи своей направленностью в пространстве. Это очень важное свойство ковалентной связи. Оно означает, что образование связи происходит не в любых направлениях пространства, а только в определенных. Углы, которые образуют между собой ковалентные связи, зависят от валентного состояния углерода (см. табл.).

Частным случаем ковалентной связи является *координационная связь*, или *донорно-акцепторная*. Она возникает, когда один из атомов или ионов, вступающих в химическую связь, имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, свободную (незаполненную) орбиталь:

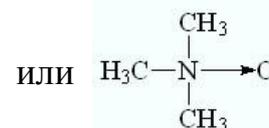
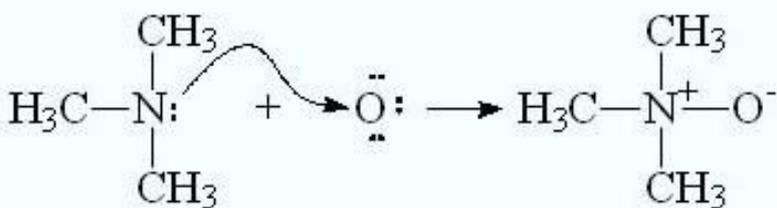


Пара электронов атома А становится общей для ядер атомов А и В. Атом, который имеет неподеленную электронную пару и предоставляет ее для образования ковалентной связи, называется *донором*, а атом, принимающий ее, – *акцептором*. Например, при взаимодействии соляной кислоты с аммиаком протон присоединяется к аммиаку за счет неподеленной пары электронов атома азота:



Ион аммония

Новая связь в ионе аммония ничем не отличается от трех ковалентных связей N-H в аммиаке. Точно так же происходит образование связи N-O за счет неподеленной пары атома азота при окислении триметиламина:

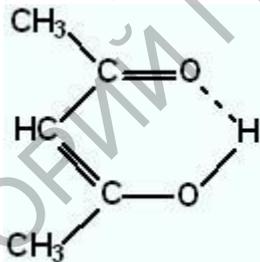


Триметиламин

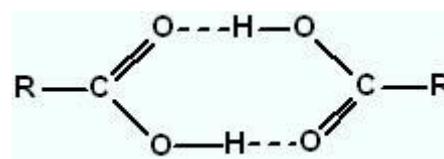
Оксид триметиламина

Отдавая пару электронов для образования связи, азот приобретает положительный заряд, а атом кислорода, принимая эти электроны, заряжается отрицательно. Поэтому новую связь N-O можно рассматривать как одновременное проявление двух видов связи - частично ковалентной (за счет обобществленной пары электронов) и частично ионной (за счет взаимодействия противоположных зарядов). Такую связь называют также *семиполярной* связью (от англ. semi - наполовину) и обозначают стрелкой, указывающей направление передачи электронов.

Водородная связь. (H-связь) Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому атом водорода, обладающей эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20-100 кДж/моль. Водородные связи могут быть *внутри-* и *межмолекулярными*. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла



Образование
внутримолекулярной
водородной связи.



Образование межмолекулярной
водородной связи.

Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях как H₂O, H₂F₂, NH₃. За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с H₂Э (Э = S, Se, Te) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°C, а кипела при -80°C.

3 Взаимное влияние атомов в молекуле

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через

систему ковалентных связей с помощью так называемых электронных эффектов: **индуктивный эффект, эффект поля, мезомерный эффект, гиперконъюгация**

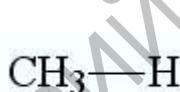
• **Индуктивный эффект** – смещение электронной плотности по цепи σ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов.

Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону одного из атомов.

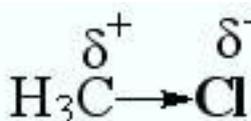
Если ковалентной связью связаны два совершенно тождественных атома, то электронная плотность будет равномерно распределена между этими атомами и связь будет неполярной. Атомы, связанные неполярной ковалентной связью, не несут зарядов, они электронейтральны, например, в молекуле этана $\text{CH}_3\text{-CH}_3$.

Если один из атомов более электроотрицателен, чем его партнер по связи, то электронная плотность будет смещена в сторону этого атома и связь будет полярной.

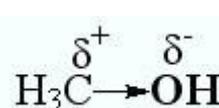
Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой "дельта" (δ). Атом, оттягивающий электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает частичный отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором. Например, если в неполярную молекулу метана CH_4 ввести электроноакцепторные заместители, то их связь с атомом углерода будет полярной. Смещение электронной плотности полярной σ -связи обозначается прямой стрелкой, совпадающей с валентной черточкой.



Метан



Хлорметан



Метанол

Связь C-H малополярна Связь C-Cl полярна Связь C-O полярна

Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону электроотрицательного элемента, т.е. происходит передача электронного эффекта.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается буквой I.

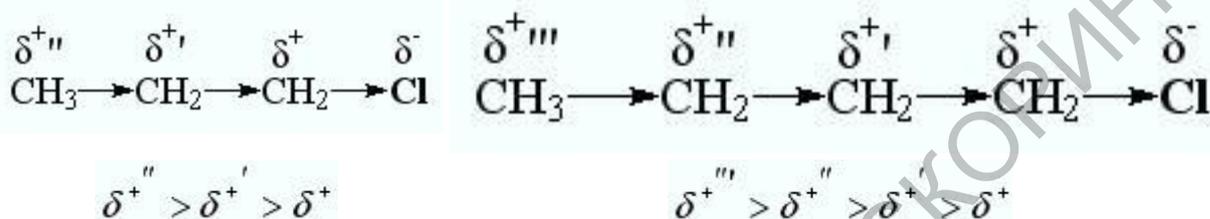
Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей также обозначают прямыми стрелками.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи **от атома углерода**, проявляют отрицательный индуктивный эффект (**-I-эффект**). Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность

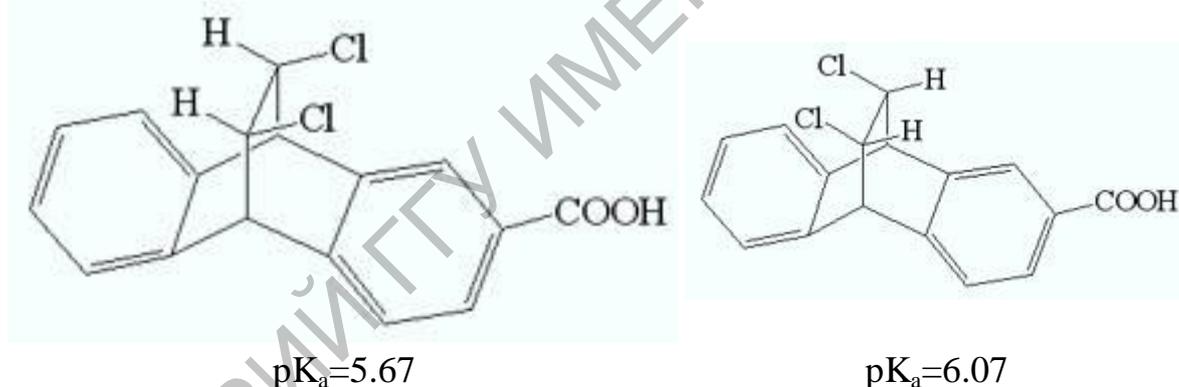
к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект).

+I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.). Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы (см. табл. 1).

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей также обозначают прямыми стрелками.



- **Эффект поля** – действует не через связи, а непосредственно **через пространство** или **молекулы растворителя**. Часто очень трудно разделить эти два эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связей.

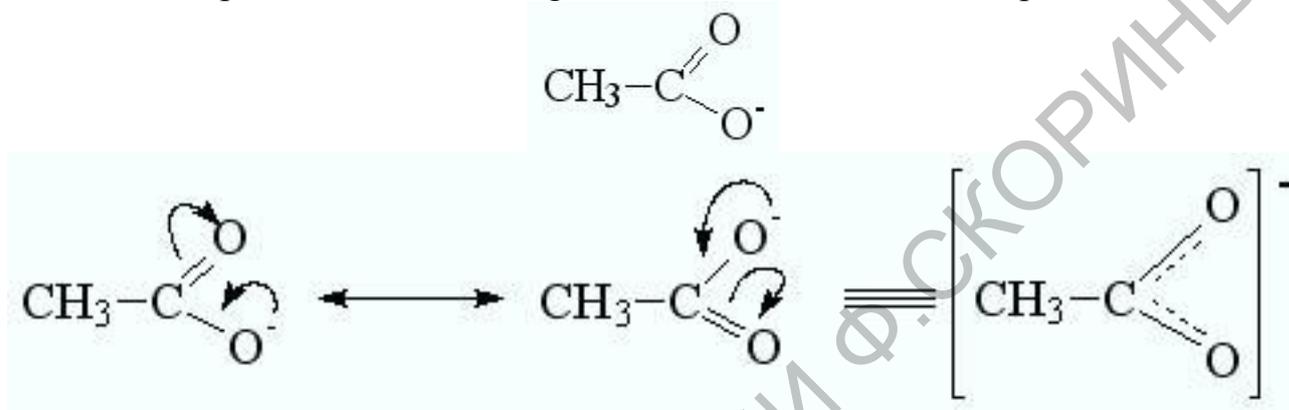


Например, в показанных ниже изомерах 1 и 2 индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в группе COOH (а следовательно, и на кислотность, см. гл. 8), одинаковы, поскольку между Cl и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространственное расположение в изомере 1 таково, что атомы хлора находятся ближе к группе COOH , чем в изомере 2. Сравнение кислотности изомеров 1 и 2 должно показать, действительно ли имеют место эффекты поля. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что во многих случаях эффекты поля гораздо более важны, чем индуктивные эффекты. Чаще всего оба типа эффектов рассматривают вместе.

- **Мезомерный эффект (эффект сопряжения)** – смещение электронной плотности по цепи делокализованных (сопряженных) π -связей.

Многие соединения можно адекватно описать структурной формулой, однако для целого ряда других соединений этого недостаточно. Речь идет о соединениях, в которых одна или более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три ядра или даже большее число ядер.

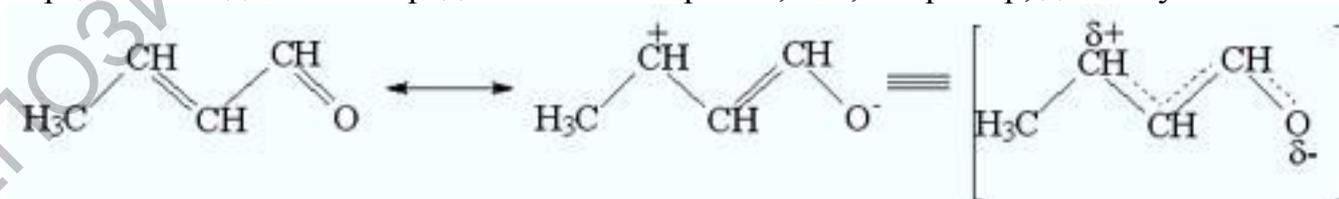
Такого рода связь называют *делокализованной*. Поэтому используемый, обычно, химиками способ изображения связей между атомами в виде одной, двух или трех черточек, обозначающих участие в этих связях соответственно двух, четырех или шести электронов, совершенно неудовлетворителен. В действительности в образовании некоторых связей участвуют другие, и даже дробные числа электронов. Это можно видеть на примере этаноат-аниона (ацетат-анион), в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, атомы кислорода неразличимы, а обе углерод-кислородные связи имеют одинаковые межатомные расстояния, т.е. содержат одинаковое число электронов



Эти трудности привели к тому, что молекулы, структуры которых не могут быть описаны в виде одной классической формулы, стали изображать комбинацией двух или большего числа классических структур, так называемых *канонических структур*, связанных стрелками с двумя остриями. Путь, по которому одна из этих структур может переходить в другую, часто указывают с помощью изогнутой стрелки, "хвост" которой показывает, откуда движется электронная пара, а ее острие - куда она движется:

Нельзя, однако, слишком настаивать на том, что этаноат-анион имеет не две возможные альтернативные, быстро взаимопревращающиеся структуры, а лишь одну, реальную структуру, иногда рассматриваемую в качестве гибридной, по отношению к которой классические канонические структуры и могут рассматриваться как предельные приближения.

Если группа C=O сопряжена со связью C=C, поляризация может передаваться дальше посредством π -электронов, как, например, для 2-бутеналь:



При этом происходит делокализация заряда, что приводит к нехватке электронов на атомах C-3 и C-1, как в простом карбонильном соединении. Различие между такой передачей через сопряженную систему и индуктивным эффектом в насыщенной системе состоит в том, что в данном случае при передаче по цепи эффект ослабляется в гораздо меньшей степени, а полярность соседних атомов углерода чередуется.

+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые содержат атомы с неподеленной парой электронов, способные к передаче этой пары электронов в общую систему сопряжения. +M-эффект характерен для групп **-ОН** и **-NH₂**. Так, в молекуле фенола C₆H₅ОН группа **-ОН** проявляет +M-эффект за счет участия одной из неподеленных электронных пар атома кислорода в системе сопряжения:

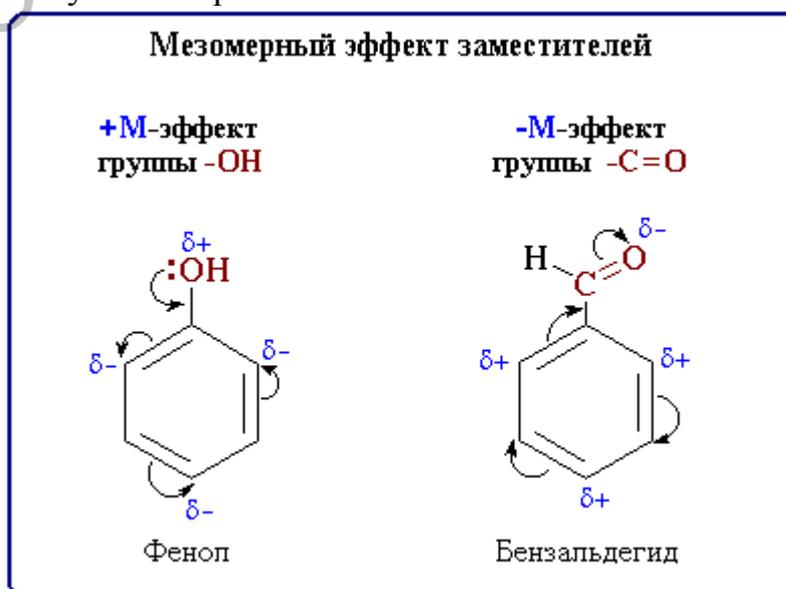


-M-эффект проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя. +M-эффект характерен для групп **-СН=О**, **-СООН**, **-NO₂**.

Хотя эти группы имеют неподеленные электронные пары, пространственное расположение орбиталей с этими электронами не позволяет им вступать в систему сопряжения. Таким образом, в данном случае заместитель может лишь оттягивать электроны из общей системы сопряжения за счет своей более высокой электроотрицательности.

Для определения знака M-эффекта полезно строить *атомно-орбитальные модели*, отражающие пространственную ориентацию орбиталей и возможности их перекрывания. Например:

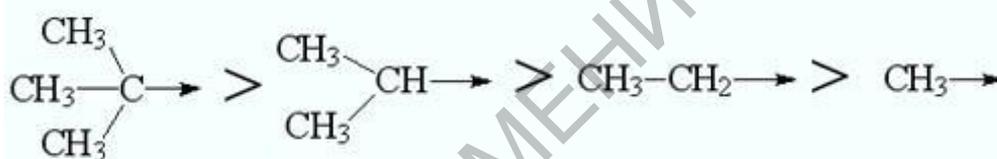
Направление смещения электронной плотности под влиянием M-эффекта обозначается изогнутыми стрелками.



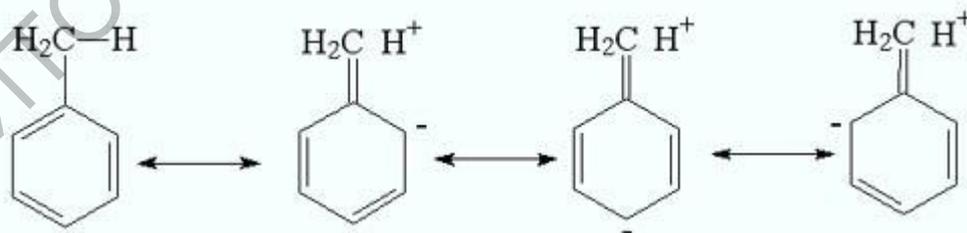
Мезомерные эффекты, подобно индуктивным, вызывают поляризацию молекул в их основных состояниях и поэтому сказываются на физических свойствах соединений. Существенное различие между индуктивными и мезомерными эффектами состоит в том, что если индуктивные эффекты могут действовать как в насыщенных, так и в ненасыщенных соединениях, то мезомерные эффекты могут действовать только в ненасыщенных и, особенно, в сопряженных соединениях. Индуктивные эффекты передаются только на сравнительно короткие расстояния в насыщенной цепи, в то время как мезомерные эффекты могут передаваться от одного конца сравнительно больших молекул к другому при условии наличия сопряжения (т. е. делокализованных π -орбиталей).

• **Сверхсопряжение (гиперконъюгация)** – это взаимодействие σ -связей с π -системой. Это понятие распространяется на карбониевые ионы и радикалы, где имеется взаимодействие между σ -связями и незаполненными или частично заполненными p - или π -орбиталями.

Индуктивный эффект алкильных групп, как и следовало ожидать, уменьшается в ряду:



Однако, если алкильные группы связаны с ненасыщенной системой, например с двойной связью или бензольным кольцом, этот порядок нарушается и в случае некоторых сопряженных систем изменяется на обратный. Таким образом, по-видимому, алкильные группы способны при некоторых обстоятельствах вызывать смещение электронов с помощью механизма, отличного от индуктивного эффекта. Это удалось объяснить, расширив понятие сопряжения или мезомерного эффекта и предположив, что делокализация электронов происходит с участием электронов σ -связей с π -системой.

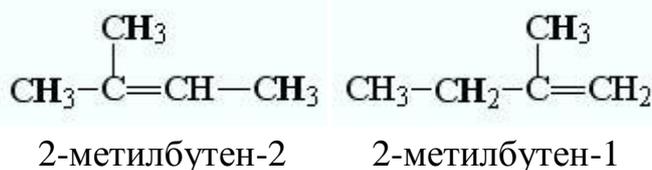


Этот эффект получил название *сверхсопряжения (гиперконъюгации)*, с его помощью удалось объяснить ряд непонятных ранее явлений. Следует подчеркнуть, что в действительности не происходит отщепление протона или, поскольку, если он переместится из первоначального положения, то одно из условий, необходимых для делокализации, будет нарушено.

Обращение ожидаемого (индуктивного) ряда электронодонорных свойств ($\text{CH}_3 > \text{MeCH}_2 > \text{Me}_2\text{CH} > \text{Me}_3\text{C}$) можно объяснить тем, что эффект гиперконъюгации зависит от наличия атомов водорода, связанных с углеродным атомом ненасыщенной системы. Ясно, что эффект

гиперконъюгации должен быть максимальным у CH_3 -группы и отсутствовать у Me_3C -группы.

Эффект гиперконъюгации был использован для объяснения большей термодинамической устойчивости таких алкенов, у которых двойная связь не является концевой, например в 2-метилбутене-2, по сравнению с изомерными соединениями с концевой двойной связью, например 2-метилбутене-1; в 2-метилбутене-2 имеется девять водородных атомов, способных участвовать в гиперконъюгации, а в 2-метилбутене-1 только пять:



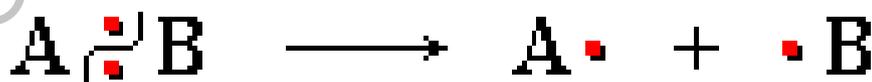
В результате этого преимущественно образуются алкены с неконцевой двойной связью в реакциях, в которых возможно также образование соответствующих изомеров с концевой двойной связью, а также наблюдается очень быстрая изомеризация менее стабильного соединения в более стабильное (2-метилбутен-1 в 2-метилбутен-2).

4 Классификация химических реакций

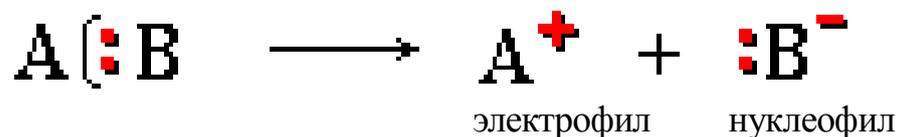
В отличие от неорганических реакций, которые классифицируют по типу взаимодействия, изменению степени окисления, тепловому эффекту, обратимости и т. п., в органических реакциях в первую очередь учитывают механизм разрыва существующих химических связей и процессы, предшествующие образованию новых связей.

По типу разрыва химической связи органические реакции можно разделить на две группы.

1. **Радикальные реакции**, в которых происходит *гомолитический* разрыв общей электронной пары, образующей связь. При этом возникают свободные радикалы — частицы, обладающие неспаренным электроном:

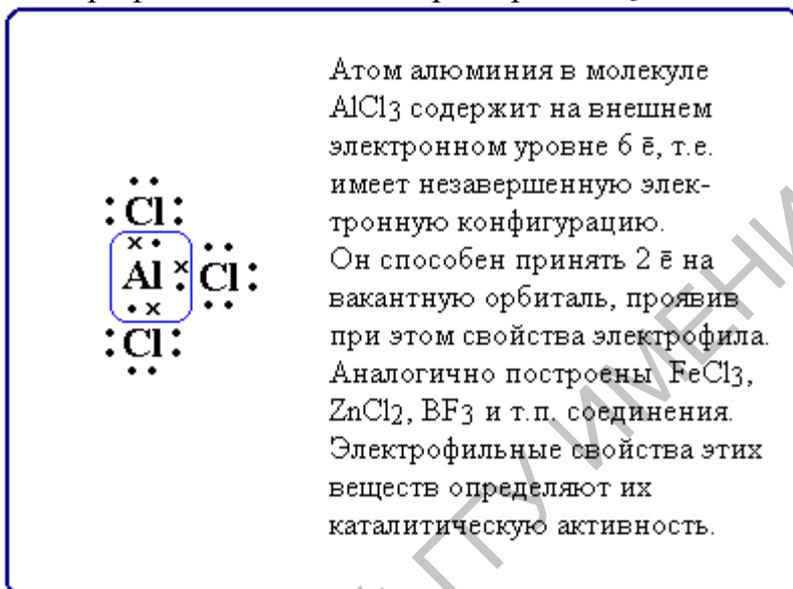


2. **Ионные реакции**, в которых происходит *гетеролитический* разрыв связи. При этом оба электрона остаются у одной из образующихся частиц. Эта частица (нуклеофил), обладающая парой неподеленных электронов на внешнем уровне, заряжается отрицательно и в последующих процессах может стать донором электронов для вновь образующейся связи. Вторая частица (электрофил) несет на себе положительный заряд и имеет на внешнем уровне незаполненную свободную орбиталь. В последующих процессах ее можно предоставить электронодонору для образования общей связи, т. е. электрофил является акцептором электронов.



По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на **электрофильные и нуклеофильные**.

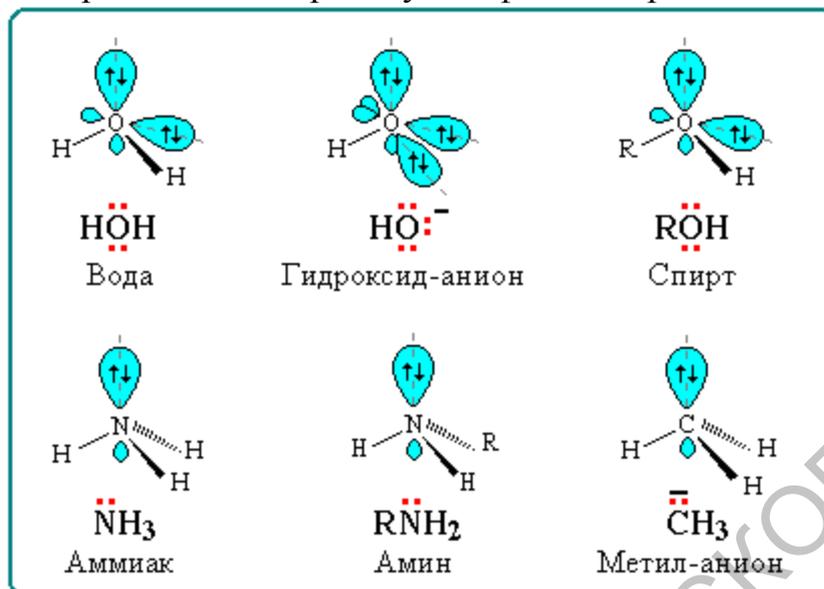
Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **электрофильного реагента**. Электрофильные ("любящие электроны") реагенты или **электрофилы** - это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Примеры электрофильных частиц: H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана на примере $AlCl_3$.



Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **нуклеофильного реагента**.

Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или **нуклеофилы** – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне. Примеры нуклеофильных частиц: OH^- , Cl^- , Br^- , CN^- , H_2O , CH_3OH , NH_3 .

Строение некоторых нуклеофильных реагентов



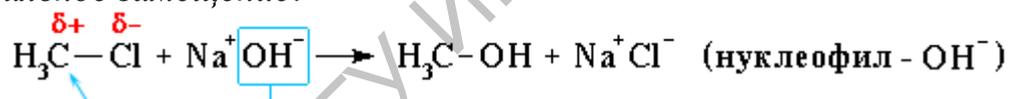
Благодаря подвижности π -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие π -связи:



(Между прочим, это объясняет, почему этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и бензол C_6H_6 , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами).

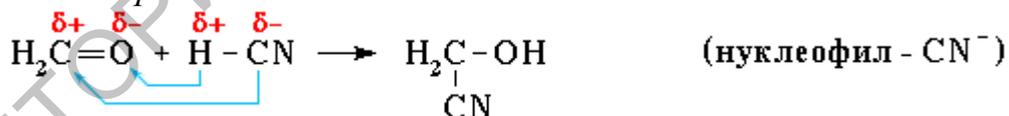
Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом S_N (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).

Нуклеофильное присоединение:



Обозначение механизма - A_N (A – addition [присоединение]).

По характеру химических превращений органические реакции делят на следующие типы:

- Реакция замещения.
- Реакция присоединения.
- Реакция отщепления.
- Реакции конденсации и поликонденсации
- Реакции изомеризации (перегруппировки).
- Реакция разложения

Тема 3: Ненасыщенные углеводороды

1. Классификация непредельных углеводородов. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства и получение. Алкены. Алкины. Диены.
3. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов, их механизм. Правило Марковникова
4. Этилен как фитогормон, растительные пигменты

1. Классификация непредельных углеводородов. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Непредельные углеводороды - это углеводороды, содержащие кратные связи в углеродном скелете молекулы.

Кратными называются двойные и тройные связи.

К непредельным углеводородам относятся алкены, алкины, алкадиены и другие углеводороды с кратными связями в молекуле.

Таблица 1 – Классификация непредельных углеводородов

Класс	Алкены	Алкины	Алкадиены
Общая формула	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-2}
Типы связи	Одна двойная (σ - и π -) связь	Одна тройная (σ - и две π -) связи	Две двойные связи
Примеры гомологов	$CH_2=CH_2$ этен (этилен)	$CH \equiv CH$ этин (ацетилен)	$CH_2=C=CH_2$ пропадиен
	$CH_2=CH-CH_3$ пропен	$CH \equiv C-CH_3$ пропин	$CH_2=C=CH-CH_3$ бутадиен-1,3
	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ бутен-1	$CH \equiv C-CH_2-CH_3$ бутин-1	

Как и для предельных углеводородов, для непредельных характерна структурная изомерия. Существует межклассовая изомерия между алкенами и циклоалканами, между алкинами и алкадиенами.

Алгоритм составления названий непредельных углеводородов по номенклатуре ИЮПАК

1. Найдите главную углеродную цепь:
 - а) это самая длинная цепь атомов углерода;
 - б) кратные связи обязательно должны быть в главной цепи;

2. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи с того конца, к которому ближе кратная связь.
3. Укажите номер атома углерода в главной цепи, у которого есть заместитель и дайте название заместителю. Если заместителей несколько, расположите их по алфавиту. Перед названием одинаковых заместителей укажите номера всех атомов углерода, с которыми они связаны, и используйте умножающие приставки (ди-, три-, тетра-).
4. Напишите название главной цепи с суффиксом, определяющим степень насыщенности углеводорода: для непредельных с двойной связью -ен, с двумя двойными связями -диен, с тройной связью -ин; затем укажите номер атома углерода, после которого стоит кратная связь.

Виды изомерии

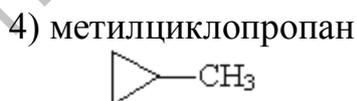
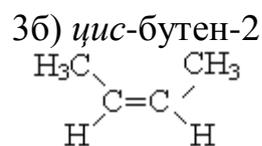
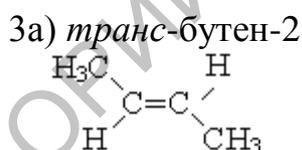
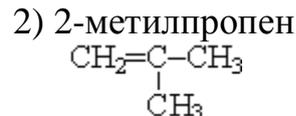
Структурная:

- изомерия углеродного скелета,
- изомерия положения заместителя или кратной связи.

Пространственная (геометрическая или **цис-транс**; для алкенов и алкадиенов).

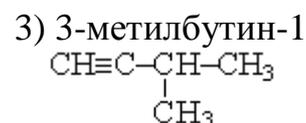
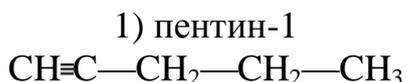
Межклассовая (например: алкены и циклоалканы или алкины и алкадиены).

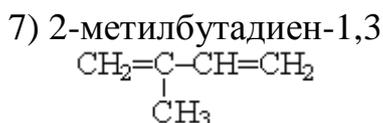
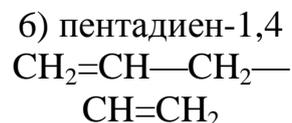
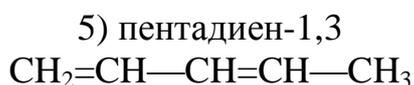
Пример 1. Изомеры состава C_4H_8 :



Вещества 1 и 2, а также 4 и 5 - изомеры углеродного скелета; вещества 1 и 3 - изомеры положения двойной связи; вещества 3а и 3б - *цис-транс* изомеры; вещества 1, 2, 3 с одной стороны и вещества 4 и 5 с другой стороны - межклассовые изомеры.

Пример 2. Некоторые изомеры состава C_5H_8 :





Вещества 1 и 3, а также 5 и 7 – изомеры углеродного скелета; вещества 1 и 2 – изомеры положения тройной связи; вещества 4, 5 и 6 – изомеры положения двойных связей; вещества 1, 2 и 3 с одной стороны и вещества 4, 5, 6 и 7 с другой стороны - межклассовые изомеры.

Для алкенов *цис-транс* изомеры есть только в том случае, если каждый из двух атомов углерода, связанных двойной связью, имеет два разных заместителя, но при этом два из этих четырех заместителей одинаковы.

2. Химические свойства и получение. Алкены. Алкины. Диены.

Алкены

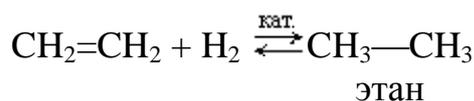
Физические свойства алкенов: низшие алкены - газы, почти без запаха с увеличением молекулярной массы температура кипения возрастает, температура кипения неразветвленных алкенов больше температуры кипения разветвленных изомеров, температура кипения *цис*-изомеров больше температуры кипения *транс*-изомеров, малорастворимы в воде, плотность жидких алкенов меньше 1 г/см^3 .

Химические свойства алкенов

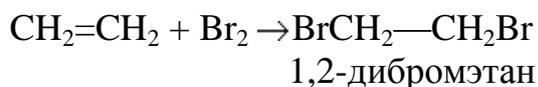
Алкены значительно более активны, чем алканы, из-за наличия в молекулах не очень прочных π -связей.

1. Реакции присоединения (с разрывом π -связи)

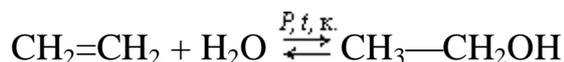
а) гидрирование:



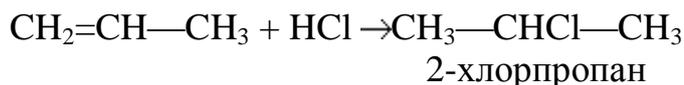
б) галогенирование:



в) гидратация:

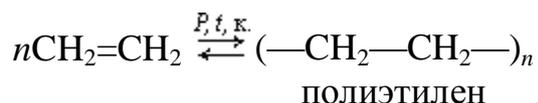


г) гидрогалогенирование:

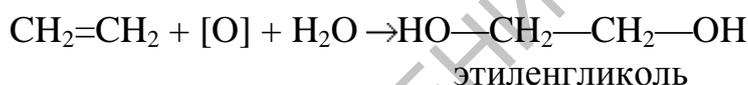


Присоединение молекул галогеноводородов протекает **по правилу Марковникова** (водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода).

2. Полимеризация:



3. Качественные реакции на алкены: обесцвечивание бромной воды (см. уравнение 1-б) и раствора перманганата калия

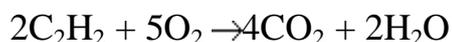


Алкины

Физические свойства алкинов: низшие алкины - бесцветные газы немного растворимые в воде с плотностью меньше 1 г/см³; с увеличением молекулярной массы температура кипения возрастает, температура кипения неразветвленных алкинов больше температуры кипения разветвленных изомеров.

Химические свойства алкинов

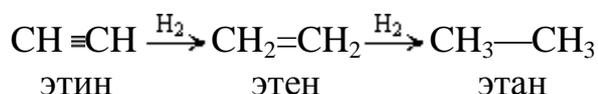
1. Горение:



В этой реакции температура пламени может достигать 3000°C.

2. Присоединение (протекает в две стадии: с разрывом одной, а затем и другой π-связи):

а) гидрирование:



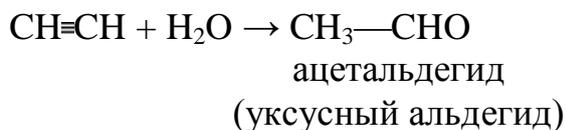
б) галогенирование:



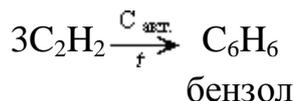
в) гидрогалогенирование (первая стадия):



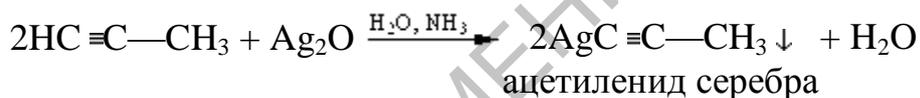
г) гидратация (реакция Кучерова):



3. Тримеризация:



4. Замещение (для алкинов с тройной связью после первого атома углерода):



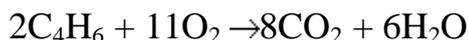
5. Качественные реакции на алкины: обесцвечивание бромной воды (см. реакцию 2-б) и раствора перманганата калия; образование осадка ацетиленида серебра (см. реакцию 4).

Алкадиены

Физические свойства алкадиенов: бутадиен-1,3 - газ, следующие члены гомологического ряда - бесцветные жидкости с плотностью меньше 1 г/см³.

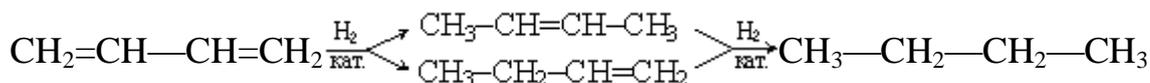
Химические свойства алкадиенов

1. Горение:

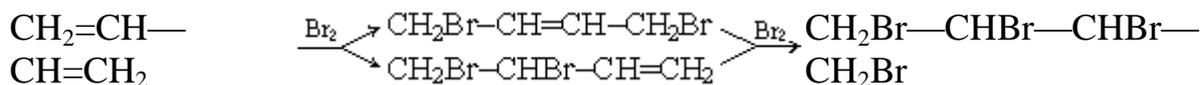


2. Присоединение:

а) гидрирование:



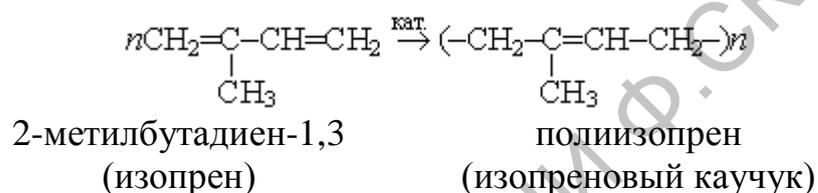
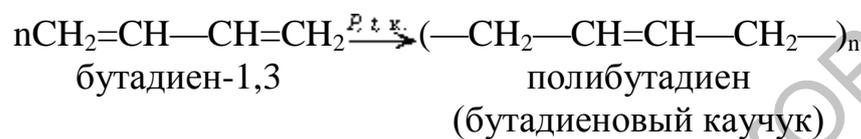
б) галогенирование:



Эти реакции протекают, например, при обесцвечивании бромной воды (качественная реакция).

Приоритетное присоединение в положения 1,4.

3. Полимеризация (используется при производстве синтетических каучуков):



Такой же состав - $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ - имеет и природный полимер – натуральный каучук.

Алкадиены, как алкены и алкины, обесцвечивают помимо бромной воды и раствор перманганата калия.

Получение алкенов

1. Дегидрирование алканов: $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{t, \text{Ni}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$
2. Дегалогенирование галогеналканов: $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{ZnBr}_2$
3. Дегидрогалогенирование галогеналканов: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightleftharpoons{t} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
4. Дегидратация спиртов (лабораторный способ): $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Крекинг алканов: $\text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{t, \text{K}} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$

Получение алкинов

1. Дегидрирование алканов: $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{t, \text{Ni}} \text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{H}_2$; $2\text{CH}_4 \xrightarrow{t} 3\text{H}_2 + \text{CH} \equiv \text{CH}$.
2. Карбидный способ: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

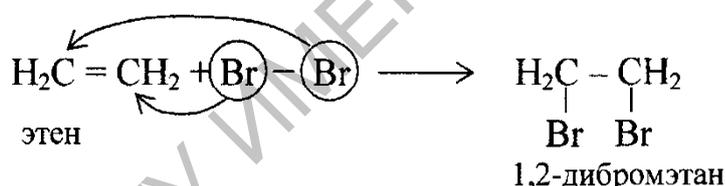
Получение алкадиенов

1. Дегидрирование алканов: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow[\text{?}]{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2$
2. Дегидратация и дегидрирование этанола (метод С. В. Лебедева; только для бутадиена):
 $2\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{?}]{\text{ZnO, Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_3$) определяется правилом Марковникова:

3. Реакции электрофильного присоединения к двойной связи алкенов, их механизм. Правило Марковникова

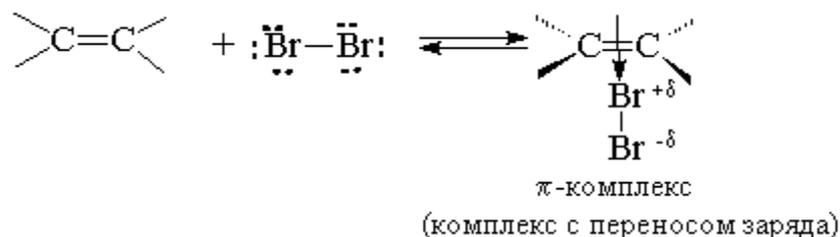
Реакция с *раствором Br_2 («бромная вода»)* является *качественной на наличие кратной связи (в данном случае - двойной)*. Бурая окраска раствора при пропускании через него непредельного углеводорода при этом исчезает, то есть раствор обесцвечивается:



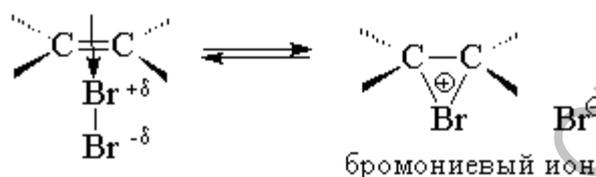
Для проведения качественной реакции также можно применять окрашенные в коричневый цвет растворы йода. Присоединение йода к алкенам в большинстве случаев представляет собой обратимую реакцию, равновесие которой смещено в сторону исходных реагентов. Быстрое обесцвечивание раствора брома в CCl_4 служит одним из простейших тестов на ненасыщенность, поскольку и алкены, и алкины, и диены быстро реагируют с бромом.

Механизм реакции электрофильного присоединения

На первой стадии происходит поляризация молекулы галогена под действием электронов π -связи алкена. Атом галогена, приобретающий некоторый дробный положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат, называемый π -комплексом или комплексом с переносом заряда. Следует отметить, что в π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора.



Далее π -комплекс превращается в циклический бромониевый ион. В процессе образования этого циклического катиона происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и пустая p -орбиталь sp^2 -гибризованного атома углерода перекрывается с p -орбиталью "неподеленной пары" электронов атома галогена, образуя циклический ион бромония.

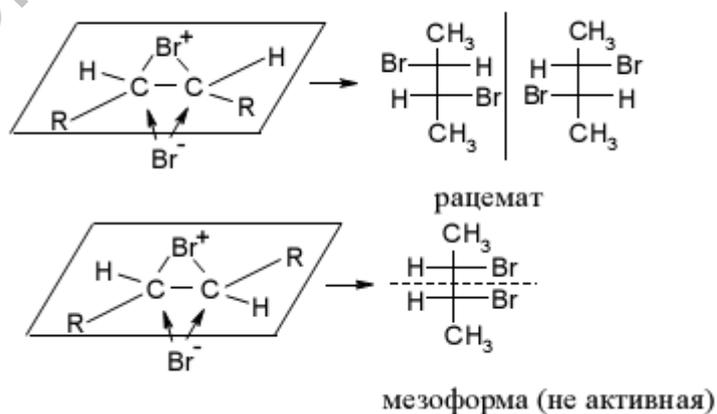


На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла:



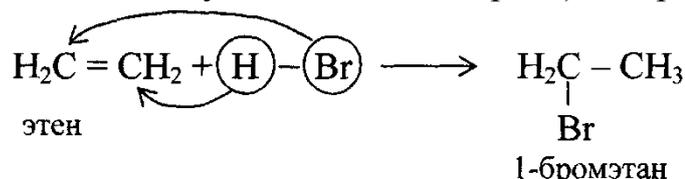
Присоединение бромид-аниона на второй стадии происходит в **анти-положение**, т.е. с противоположной стороны по отношению к уже присоединившемуся катиону Br. Поэтому реакция **стереоспецифична**:

- из цис-бутена-2 образуются энантиомеры,
- из транс-бутена-2 — мезоформа:

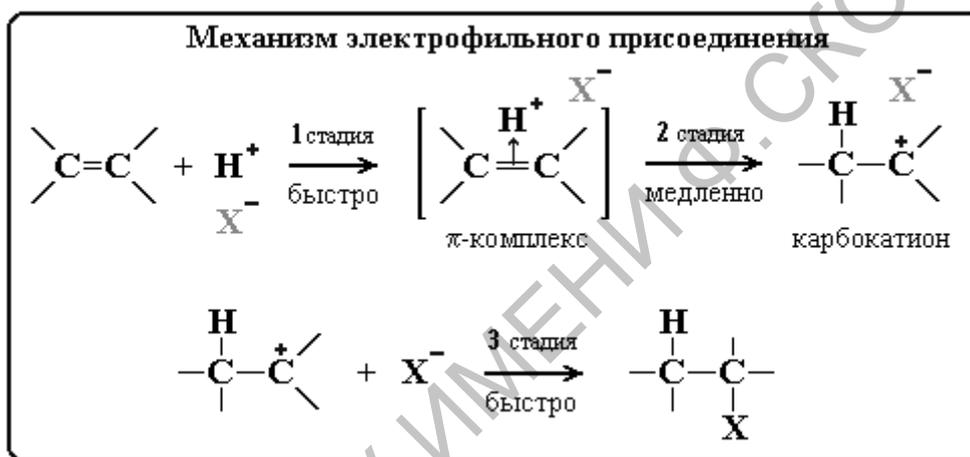


Реакция гидрогалогенирования (присоединение галогеноводородов). В результате реакции образуются моногалогенпроизводные предельных углеводородов. При этом наиболее легко присоединяется HI, труднее -HBr, наиболее трудно -HCl.

При взаимодействии галогеноводорода с этиленом безразлично, к какому атому углерода по месту разрыва двойной связи будет присоединяться атом галогена, а к какому - атом водорода, так как оба атома углерода равноценны (каждый из них соединён с двумя атомами водорода). Например:



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения A_E с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X - галоген).



Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется **правилом Марковникова**:

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).

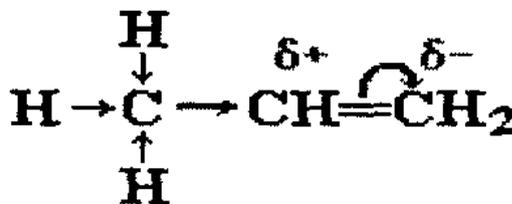
Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:



Эта закономерность была первоначально установлена **эмпирически**. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

Объяснение правила Марковникова

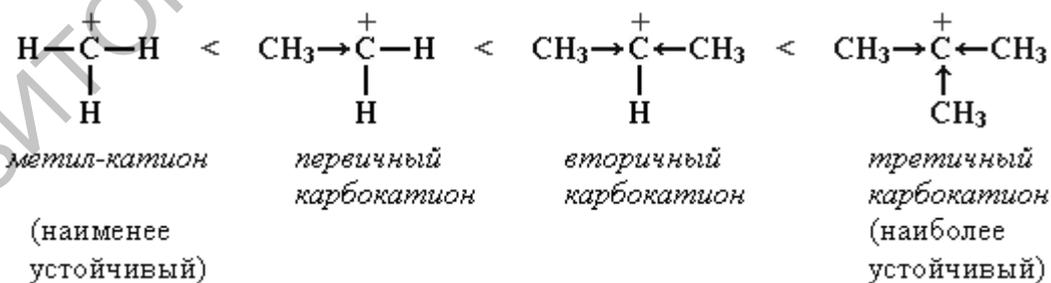
Правило Марковникова объясняется $+I$ -эффектом (положительными индуктивным электронным эффектом) алкильных групп. Например, в молекуле пропилена $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ метильная группа CH_3 за счет суммирования небольшой полярности трех C-H связей является донором электронов и проявляет $+I$ -эффект по отношению к соседним атомам углерода. Это вызывает смещение подвижных π -электронов двойной связи в сторону более гидрогенизированного атома углерода (в группе $=\text{CH}_2$) и появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- .



На менее гидрогенизированном атоме углерода (в группе $-\text{CH=}$) возникает частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому присоединение электрофильной частицы H^+ происходит к более гидрогенизированному углеродному атому, а электроотрицательная группа X присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода.

Кроме того, следует учитывать также относительную устойчивость промежуточных частиц (карбокатионов), образующихся на лимитирующей стадии реакции, поскольку реакция идет в том направлении, на котором образуются наиболее устойчивые частицы и, соответственно, более низкая энергия активации).

Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет $+I$ -эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:



Современная формулировка правила Марковникова: электрофильное присоединение к двойной связи идет через образование наиболее устойчивого карбокатиона.

5. Этилен как фитогормон, растительные пигменты

Этилен как фитогормон

Участие этилена в регуляции роста растений было открыто Д.Н. Нелюбовым в Санкт-Петербургском университете в 1901 году. Д.Н. Нелюбов установил, что содержащий этилен светильный газ вызывает большие изменения в росте проростков гороха. В крайне малых концентрациях (1 часть на 1 600 000 частей воздуха) этилен вызывал тройную реакцию стебля этиолированных (выращенных в темноте) проростков гороха: он подавлял рост стебля в длину, вызывал его утолщение и изгиб в горизонтальном направлении.

Несмотря на публикацию этих сведений, мировая научная общественность не обратила внимание на регуляторное действие этилена на рост растений. Этилен был заново открыт в качестве регулятора физиологических процессов у растений в 20-е годы в результате работ Ф. Денни (США) по ускорению созревания плодов под воздействием этилена. В последующем был обнаружен широкий спектр физиологических процессов, регулируемых этиленом, и установлены пути его биосинтеза у растений, то есть доказано, что этилен представляет собой один из гормонов растений (фитогормонов), который в соответствии со свойствами гормонов образуется в растениях и в крайне низких концентрациях регулирует важнейшие программы их жизни. Только в отличие от других гормонов он не поступает из одних органов в другие, выполняя роль дистанционного сигнала. Вместо этилена по растению транспортируется его предшественник, который и участвует в передаче сигнала. Сам же этилен, выделяясь из растения в окружающую атмосферу, может обеспечивать сигнализацию между растениями.

Как показано в опытах Д.Н. Нелюбова, этилен угнетает рост стебля в длину и вызывает его утолщение. Впоследствии ученые выяснили, что это происходит за счет изменения направления роста клеток стебля, которому соответствует изменение ориентации элементов цитоскелета. Этилен подавляет рост корня, ускоряет старение, что хорошо прослеживается на листьях и цветках растений. Этилен ускоряет также созревание плодов, вызывает опадение листьев и плодов (рис. 1). Он индуцирует образование в черешке специального отделительного слоя клеток, по которому происходит отрыв листа от растения, а на месте отрыва вместо ранки остается индуцированный этиленом защитный слой клеток с опробковевшими стенками. Этот фитогормон влияет на пол цветков, вызывая образование женских цветков у растений, для которых характерны отдельные женские и мужские цветки, например у огурца, тыквы и кабачков.

Образование корней на стебле и формирование в стебле особой ткани - аэренхимы, по которой кислород поступает в корни, индуцируются этиленом. Это спасает растения в условиях кислородного голодания корней, в которое они попадают при затоплении почвы. Помимо этого этилен вызывает и другие изменения в растениях. Например, эпинастию, изменяющую угол наклона листа по отношению к стеблю (листья опускаются).

В ответах растений на различные повреждающие воздействия - механические, химические и биологические - также участвует этилен. Он

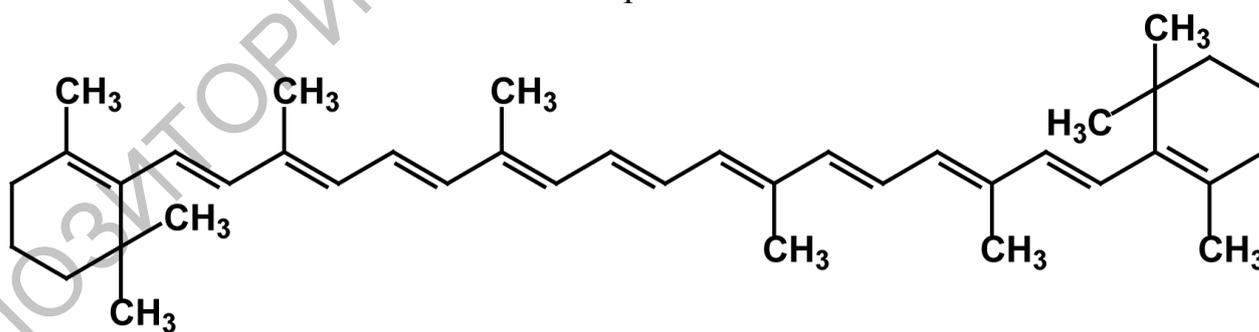
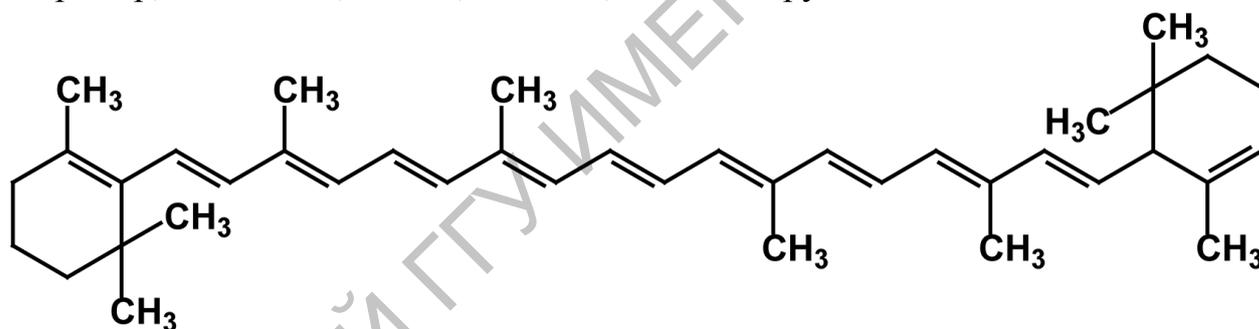
вовлекается в ответ растений на атаку патогенов. Этилен включает системы защиты растений от патогенов. При этом он индуцирует синтез большого числа ферментов, например ферментов, разрушающих клеточную стенку грибов (хитиназы, специфические глюканызы), а также ферментов, участвующих в синтезе фитоалексинов - соединений, ядовитых для патогена.

При поранении растений происходит синтез и выделение этилена. Есть данные о том, что при объедании листьев древесных растений животными объеденное растение выделяет этилен и под его воздействием в листьях соседних растений могут синтезироваться вещества, делающие листья невкусными для животных.

Растительные пигменты: каротин, ликопин.

Каротин (от лат. *carota* — морковь) — жёлто-оранжевый пигмент, непредельный углеводород из группы каротиноидов. Нерастворим в воде, но растворяется в органических растворителях. Содержится в листьях всех растений, а также в корне моркови, плодах шиповника и др. Является провитамином витамина А. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E160a.

Различают два изомера каротина: α -каротин и β -каротин. β -каротин встречается в жёлтых, оранжевых и зелёных листьях фруктов и овощей. Например, в шпинате, салате, томатах, батате и других.



Номенклатура

Два концевых фрагмента (β -кольца) молекулы β -каротина структурно идентичны. Молекула α -каротина содержит два концевых циклических фрагмента, отличающихся расположением двойной связи в кольце. Один из концевых фрагментов называется β -кольцо, идентичное β -кольцу β -каротина, другой же называется ϵ -кольцо.

Возможны следующие варианты пространственного расположения частей молекулы, определяющие структуру изомера:

α -Каротин β,ϵ -Каротин;

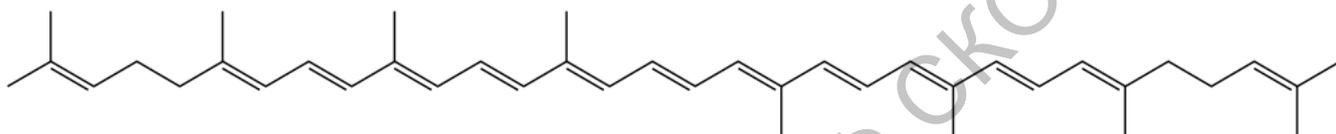
β -Каротин β,β -Каротин;

γ -Каротин (с одним β кольцом и одним нециклизованным концом, что обозначается буквой пси) — β,ψ -Каротин;

δ -Каротин (с одним ϵ — кольцом и одним нециклизованным концом) — ϵ,ψ -Каротин;

ϵ -Каротин ϵ,ϵ -Каротин

Ликопин, систематическое наименование 2,6,10,14,19,23,27,31-октаметилдотриаконтатридекаен-2,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,30 или ψ -каротин



ЛИКОПИН

Ликопин - каротиноидный пигмент, определяющий окраску плодов некоторых растений, например томатов, гуавы, арбуза. Ликопин содержится во многих красно-оранжевых частях растений, это главный компонент, определяющий красный цвет плодов томатов. Ликопин является нециклическим изомером бета-каротина. Защищает части растения от солнечного света и окислительного стресса. В клетках растений ликопин выступает как предшественник всех остальных каротиноидов, включая бета-каротин.

Впервые ликопин был выделен в 1910 году, а структура молекулы была определена к 1931 году. Структурно ликопин представляет собой тетратерпен, собранный из восьми изопреновых единиц. Наличие 11 сопряженных двойных связей обуславливает светопоглощающее свойство ликопина и его способность к легкому окислению. При окислении ликопин даёт эпоксиды различного состава. Ликопин поглощает все длины волн видимого света, кроме самых длинных, поэтому он имеет красную окраску.

В растениях и фотосинтетических бактериях ликопин синтезируется в виде полностью-транс-изомера, но в общей сложности возможно существование 72 геометрических стереоизомеров молекулы ликопина.

На свету или при нагревании ликопин может подвергнуться изомеризации с образованием цис-изомеров. В человеческом кровотоке, различные цис-изомеры составляют больше, чем 60 % от общей концентрации ликопина, но биологические эффекты отдельных изомеров не исследованы. Ликопин не растворим в воде, растворим только в органических растворителях и маслах.

Получают ликопин либо путём экстракции из растений (томатов), либо путём биотехнологического синтеза из биомассы гриба *Blakesleatrispora*[20]. Экстракция — более распространенный и дорогой путь, и до сих пор ведется

поиск оптимальных растворителей ликопина. Биотехнологический путь более дешевый. Помимо *Blakesleatrispora*, ликопин возможно получать из рекомбинантной кишечной палочки.

Ликопин зарегистрирован в качестве разрешенной добавки к пище E 160d (относится к красителям). Используется в фармацевтической и косметической промышленности в качестве биологически активной добавки к пище (как активное вещество) и в качестве красителя.



Спелый помидор — иллюстрация цвета ликопина

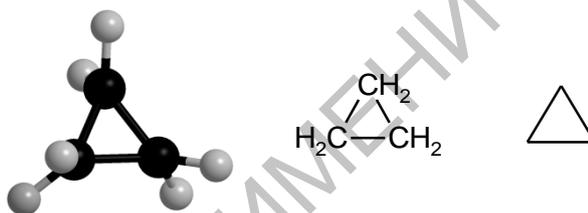
Тема 4: Карбоциклические углеводороды

1. Общая характеристика класса циклоалканы, химические особенности малых циклов
2. Общая характеристика класса ароматические углеводороды
3. Направляющее влияние заместителей (правила замещения в бензольном ядре)

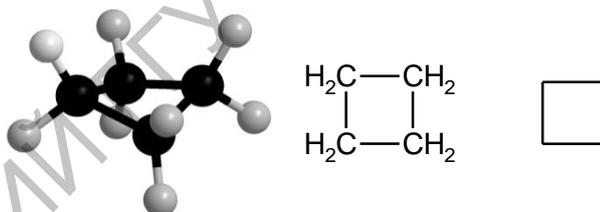
1. Общая характеристика класса циклоалканы, химические особенности малых циклов

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

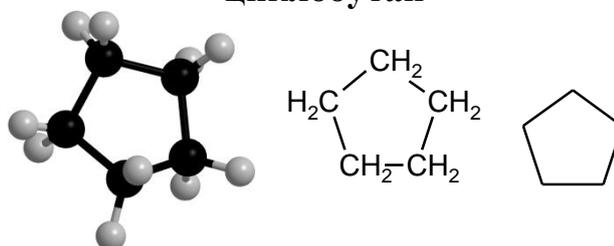
Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу C_4H_{10} , а циклобутан – C_4H_8 . Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.



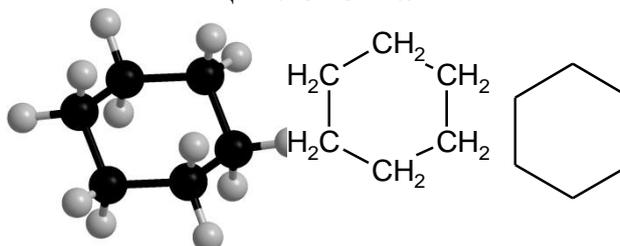
циклопропан



циклобутан



циклопентан



циклогексан

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp^3 -гибризованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

Простейший циклоалкан – циклопропан C_3H_6 – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл. Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



Номенклатура

По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки "цикло" (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера.

Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

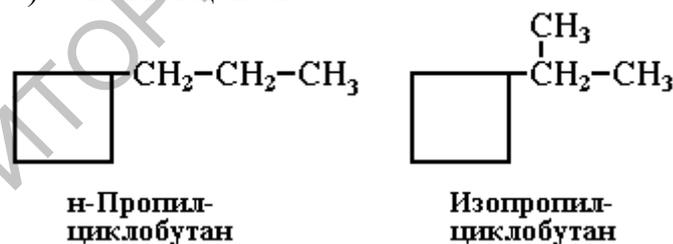
• Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета:

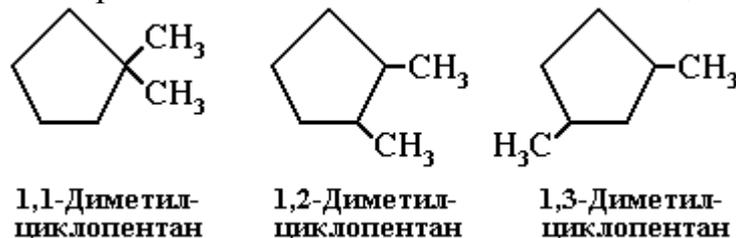
а) кольца



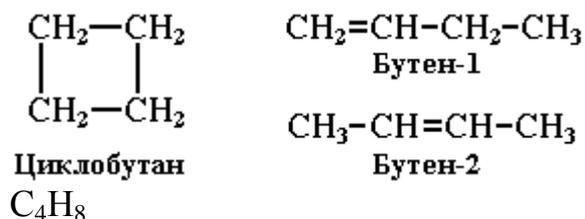
б) боковых цепей



2. Изомерия положения заместителей в кольце:



3. Межклассовая изомерия с алкенами:



Конформационная изомерия

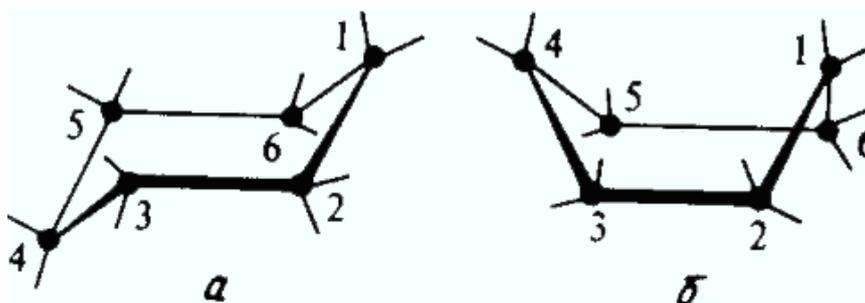
Многие циклы, за исключением трехчленного, не имеют плоскостного строения. В пространстве они могут принимать различные формы. Это связано с тем, что соседние CH_2 -группы, образующие цикл, вынуждены отталкиваться друг от друга, уменьшая этим угловое напряжение в молекуле. (Под угловым напряжением понимают отклонение валентного угла в цикле от тетраэдрического ($109^\circ 28'$)).

Такое отталкивание приводит к тому, что молекула становится *неплоской*, образуя различные формы в пространстве. Например,

- **циклобутан** чаще изгибается по диагонали на угол до 160° (место изгиба показано пунктиром).
- **Циклопентан** также имеет неплоское строение. Место отклонения от плоскости не остается постоянным, а перемещается поочередно по его пяти углам, напоминая волнообразное движение.
- Молекула **циклогексана** в пространстве изогнута так, что для циклогексана существуют две основные формы без углового напряжения - "ванна" и "кресло".

Каждая из форм этих соединений является пространственным (поворотным) изомером.

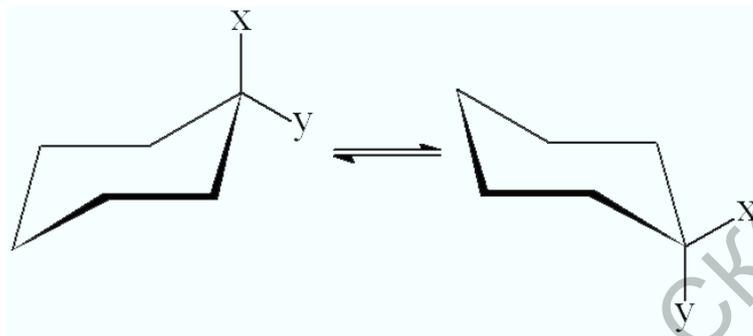
Чтобы перейти от одной конформации к другой, требуется минимум энергии. Поэтому выделение их в свободном виде практически невозможно. Однако эти изомеры имеют *неодинаковую устойчивость* и некоторые из них оказываются энергетически более выгодными. Так, установлено, что *более устойчивой формой* в циклогексане является форма "кресло" :



Две конформационные формы молекулы циклогексана: а - форма "кресла"; б - форма "ванны"

В молекуле с формой "кресло" каждый углеродный атом имеет два типа связей: одну *экваториальную (е)* и одну *аксиальную (а)* (рис.). *Аксиальные*

связи направлены перпендикулярно плоскости циклогексанового кольца, а *экваториальные* лежат в этой плоскости и направлены радиально от нее. Такое расположение связей в форме "кресло" делает ее выгоднее "ванны", так как в последнем случае водородные атомы в положениях 1 и 4 оказываются в "заслоненном" положении, что повышает энергию этой конформации. В производных циклогексана возможен взаимный переход аксиальных и экваториальных связей:



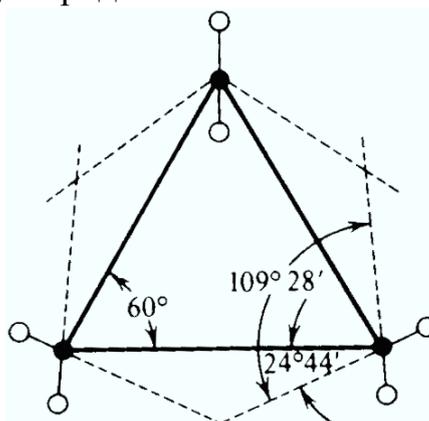
Взаимный переход аксиальных и экваториальных связей в молекуле циклогексана

Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы $C_5 - C_{16}$ – жидкости, начиная с C_{17} , – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

Химические свойства циклоалканов

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (малые циклы), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов.

Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$, свойственного sp^3 -гибризованному атому углерода.



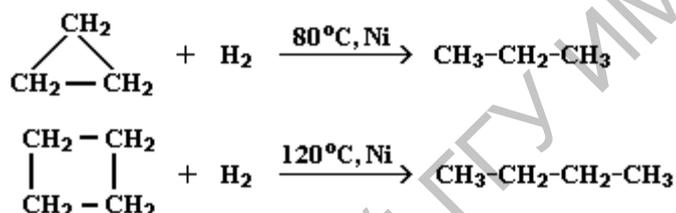
Отклонение валентных углов в молекуле циклопропана от нормального ($109^{\circ}28'$)

На связь между устойчивостью цикла и его строением обратил внимание немецкий химик А. Байер (1885). В своей теории он исходил из предположения, что все циклы являются плоскими, а за меру устойчивости цикла принял любое отклонение валентных углов от "нормального" угла $109^{\circ}28'$. Такое отклонение, по мнению Байера, создает в молекуле напряжение, которое, в свою очередь, понижает ее устойчивость. Например, у циклопропана, который можно представить в виде правильного треугольника, направление валентных связей должно отклоняться от тетраэдрического угла (в расчете на одну связь) на угол :

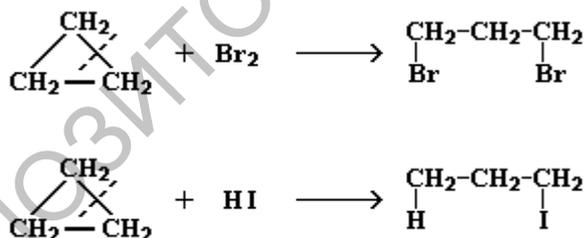
$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

Такой расчет дал отклонение валентного угла от нормального для циклобутана $+9^{\circ}44'$, циклопентана $0^{\circ}44'$, циклогексана $-5^{\circ}16'$ и т.д. Таким образом, согласно теории Байера трех- и четырехчленные циклы должны быть неустойчивы, а пятичленный – устойчив. Это согласуется с экспериментом. Однако теория не могла объяснить причину устойчивости циклогексана, отклонение у которого составляет $5^{\circ}16'$.

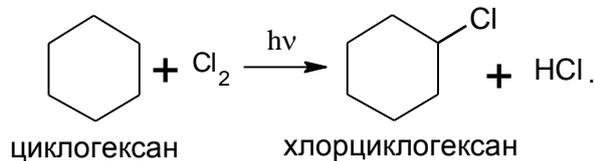
Малые циклы (C3 – C4) довольно легко вступают в реакции гидрирования:



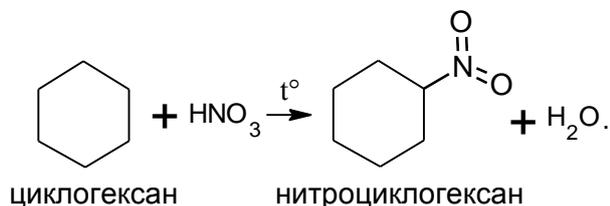
Циклопропан и его производные присоединяют галогены и галогеноводороды:



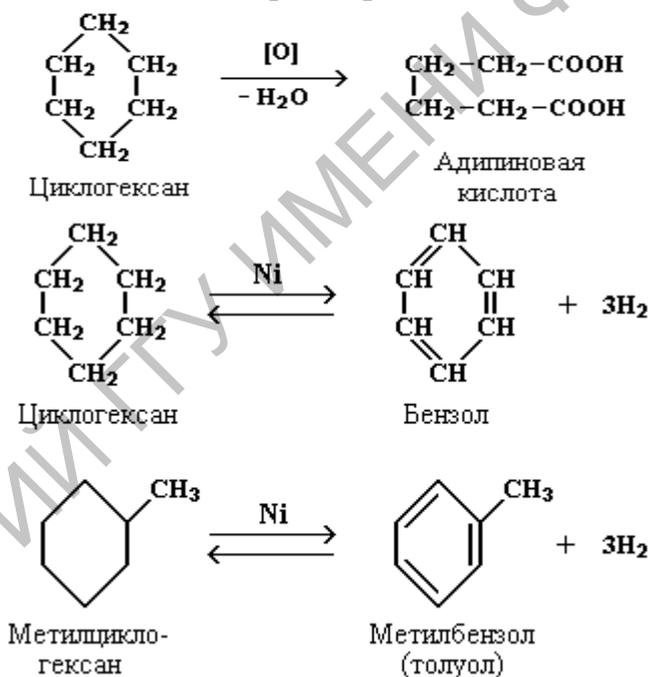
В других циклах (начиная с C5) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому для циклоалканов (C5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. реакции замещения.



При действии разбавленной азотной кислоты при нагревании протекает реакция **нитрования**:



Эти соединения, подобно алканам, вступают также в реакции дегидрирования, окисления в присутствии катализатора и др.

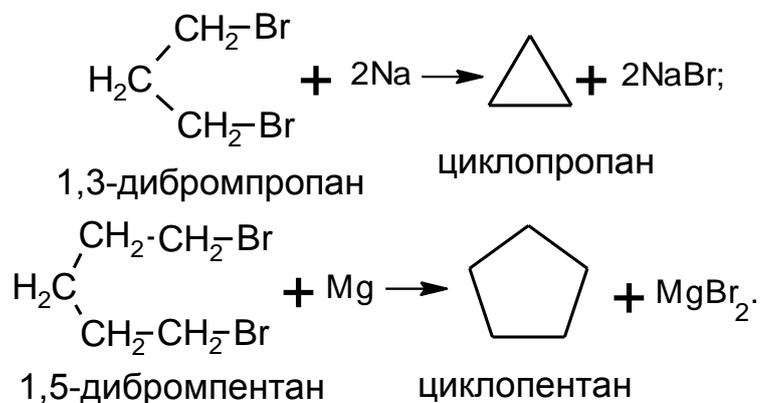


Столь резкое отличие в свойствах циклоалканов в зависимости от размеров цикла приводит к необходимости рассматривать не общий гомологический ряд циклоалканов, а отдельные их ряды по размерам цикла. Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан C_3H_6 , метилциклопропан C_4H_8 , этилциклопропан C_5H_{10} и т.д.

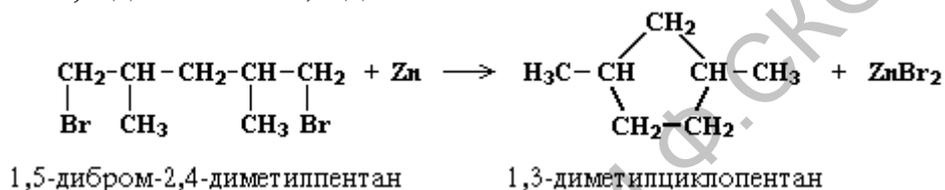
Получение циклоалканов

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – нефтены). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы $\text{C}_5 - \text{C}_7$.

2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:



Строение образующегося циклоалкана определяется структурой исходного дигалогеналкана. Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан:



Существуют и другие методы получения циклоалканов. Так, например, циклогексан и его алкильные производные получают гидрированием бензола и его гомологов, являющихся продуктами нефтепереработки.

Наибольшее практическое значение имеют циклогексан, этилциклогексан. Циклогексан используется для получения циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты, капролактама, а также в качестве растворителя. Циклопропан используется в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

2. Общая характеристика класса ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды (арены) - углеводороды, в молекулах которых есть одно или несколько бензольных колец. Состав аренов с одним бензольным кольцом отвечает общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией π -электронов в циклической системе.

Критерии ароматичности аренов:

1. Атомы углерода в sp^2 -гибризованном состоянии образуют цикл.
2. Атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение).
3. **Правило Хюккеля:** Замкнутая система сопряженных связей содержит $4n+2$ π -электронов (n – целое число).

Этим критериям полностью соответствует молекула бензола C_6H_6 .

Понятие “бензольное кольцо” требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола.

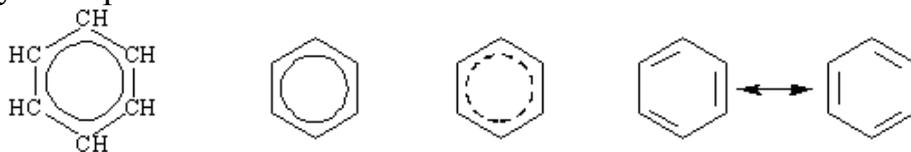
Все связи между атомами углерода в бензоле одинаковые (нет как таковых двойных и одинарных) и имеют длину 0,139 нм. Эта величина

является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 им).

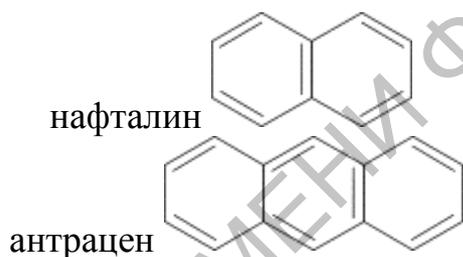
Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла



Строение молекулы бензола – может быть передано структурными формулами различных типов:



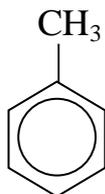
Примером ароматических систем с 10 и 14 p-электронами являются представители многоядерных ароматических соединений –



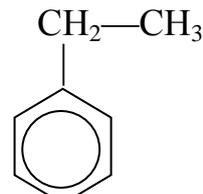
Гомологи бензола представляют собой его производные, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра предельными углеводородными заместителями; состав их, так же как и бензола, выражает формулой $C_n H_{2n-6}$.

Гомологи бензола, так же как и другие соединения, в которых наряду с бензольным ядром имеются ациклические группировки (группировки жирного ряда), иногда называют жирноароматическими соединениями.

В названиях гомологов бензола указывают наименования заместителей, соединенных с бензольным ядром, и, если требуется, их число. Простейшим в этом ряду является метилбензол $C_6H_5 -CH_3$; за ним следует этилбензол $C_6H_5 -CH_2-CH_3$. Т.к. в бензоле все водородные атомы равноценны, эти соединения, являющиеся его однозамещенными производными, не имеют изомеров, строение их можно представить формулами:



метилбензол
(толуол)

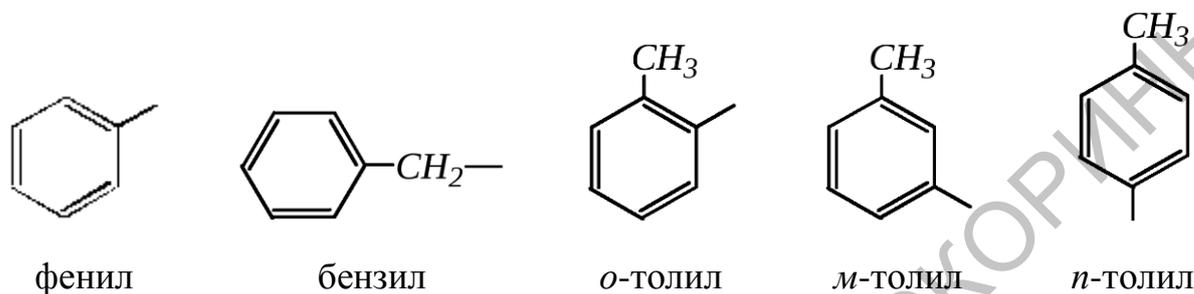


этилбензол

В ряду ароматических углеводородов часто применяют тривиальные названия, например, метилбензол иначе называют толуолом.

По международной номенклатуре (правила ИЮПАК) все ароматические углеводороды объединяют названием – арены. Соответственно, их одновалентные остатки, образованные отнятием водорода от углеродных атомов ядра (одновалентные ароматические радикалы), называют арилами и обозначают - Ar.

Углеводородные радикалы, образованные от аренов, носят общее название *арилы* (Ar). Наиболее простые из них часто имеют тривиальные названия:



Названия двухвалентных остатков:

бензилиден	o-фенилен	m-фенилен	p-фенилен

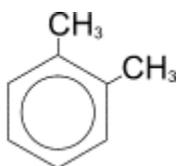
Ациклические (жирные) остатки, соединенные с бензольным ядром, называют боковыми цепями.

Этилбензолу изомерны двухзамещенные гомологи бензола, содержащие в соединении с ароматическим ядром два метильных остатка (заместителя) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$. Они называются диметилбензолами или ксилолами.

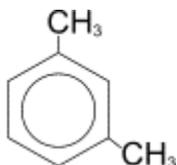
Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета имеющих радикалов и их взаимным положением в бензольном кольце. Положение двух заместителей указывают с помощью приставок: орто- (o-), если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2-), мета- (m-) для разделенных одним атомом углерода (1, 3-) и пара- (p-) для находящихся напротив друг друга (1, 4).

Например,

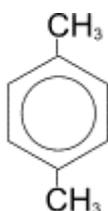
для диметилбензола (ксилола):



орто-ксилол (1,2-диметилбензол)



мета-ксилол (1,3-диметилбензол)



пара-ксилол (1,4-диметилбензол)

Таким образом, двухзамещенные производные бензола существуют в виде трех изомеров.

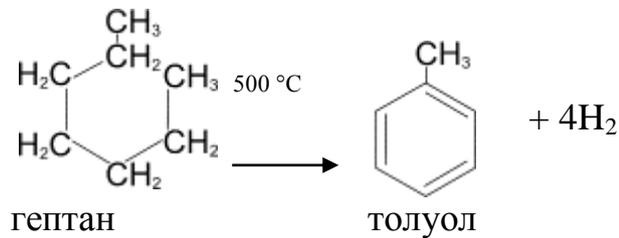
Физические свойства. Бензол и его простейшие гомологи – бесцветные жидкости с характерными запахами, не смешивающиеся с водой. Некоторые высшие гомологи – твердые вещества. Температуры кипения и плавления ароматических углеводородов зависят от величины и изомерии боковых цепей, а также от взаимного положения их в бензольном ядре.

Таблица 1 – Физические свойства некоторых аренов

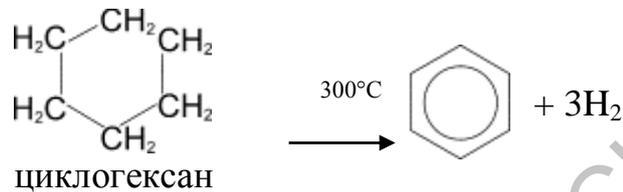
Название	Формула	$t^{\circ}.$ пл., $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}.$ кип., $^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	+5,5	80,1	0,8790
Толуол (метилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-95,0	110,6	0,8669
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	-95,0	136,2	0,8670
Ксилол (диметилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$			
орто-		-25,18	144,41	0,8802
мета-		-47,87	139,10	0,8642
пара-		13,26	138,35	0,8611
Пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-99,0	159,20	0,8610
Кумол (изопропилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-96,0	152,39	0,8618
Стирол (винилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	-30,6	145,2	0,9060

Известны следующие способы получения ароматических углеводородов.

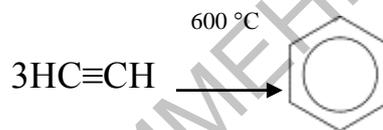
1) Каталитическая дегидроциклизация алканов, т.е. отщепление водорода с одновременной циклизацией (способ Б.А.Казанского и А.Ф.Платэ). Реакция осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора, например оксида хрома.



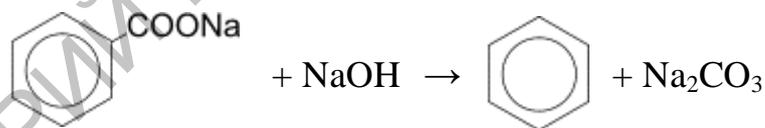
2) Каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных (Н.Д.Зелинский). В качестве катализатора используется палладиевая чернь или платина при 300°C.



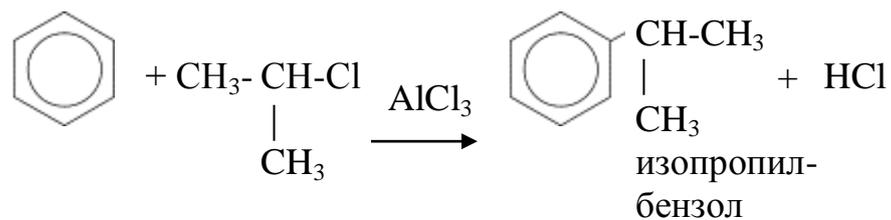
3) Циклическая тримеризация ацетилена и его гомологов над активированным углем при 450-600°C (Н.Д.Зелинский).



4) Сплавление солей ароматических кислот со щелочью или натронной известью.



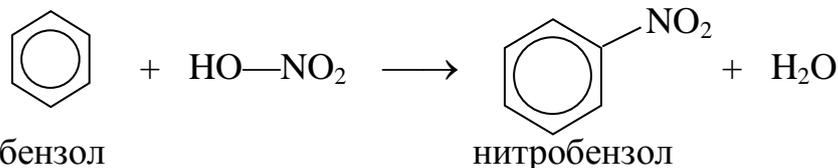
5) Алкилирование собственно бензола галогенопроизводными (реакция Фриделя-Крафтса) или олефинами.



образуется хлортолуол $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$, а при нагревании или освещении без катализатора – хлористый бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—Cl}$.

б) действие азотной кислоты (реакция нитрования)

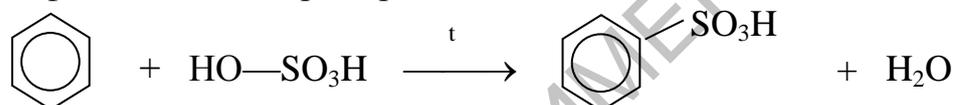
Реакция заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – нитрогруппами (—NO_2); в результате образуются ароматические нитросоединения и вода. Например:



Для реакции применяют концентрированную HNO_3 , часто в смеси с концентрированной H_2SO_4 (*нитрующая смесь*). Серная кислота играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

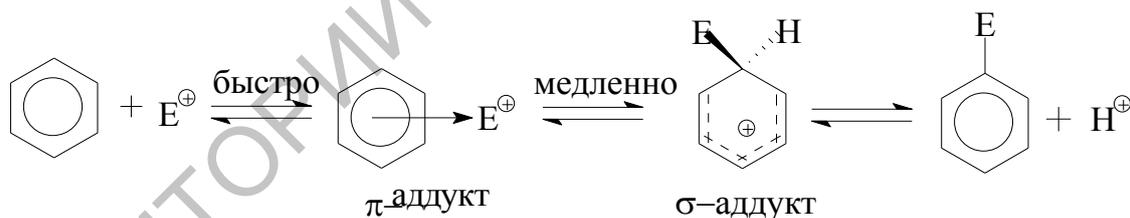
в) действие серной кислоты (реакция сульфирования)

Реакция заключается в замещении атомов водорода бензольного ядра остатками серной кислоты – сульфогруппами ($\text{—SO}_2\text{OH}$ или, что то же $\text{—SO}_3\text{H}$ – катион гидросульфония); в результате образуется ароматические сульфокислоты. Например:



Реакция происходит при нагревании под действием концентрированной H_2SO_4 .

Механизм S_E -реакций бензола включает три стадии: 1 – образование π -аддукта; 2 – образование σ -аддукта; 3 – отщепление протона, и может быть представлен следующей схемой:



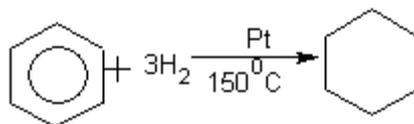
В процессе электрофильной атаки выделяют стадию образование π -аддукта в результате физического взаимодействия электрофильного реагента с делокализованной шестиэлектронной системой π -электронов ароматического ядра. Эта стадия осуществляется всегда быстро и обратимо. При этом происходит лишь незначительная поляризация π -электронного облака.

Вторая стадия заключается в перестройке π -аддукта в карбениевый катион, который называется σ -аддуктом. В σ -аддукте ароматический секстет электронов нарушен: четыре из шести π -электронов делокализованы по p -орбитали пяти С-атомов, а шестой атом углерода образует σ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Третья стадия реакции – отщепление протона и образование молекулы замещенного бензола для большинства реакций необратима.

Реакции присоединения

а) присоединение водорода (реакция гидрирования).

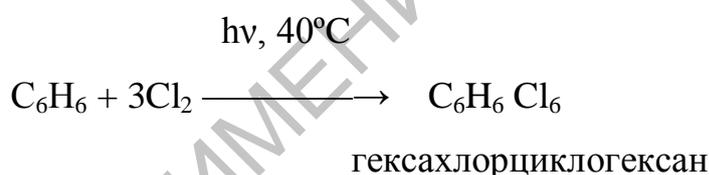
Как уже было упомянуто, бензол присоединяет 6 атомов водорода, при этом получается циклогексан:



Реакция протекает в присутствии мелкоизмельченного никеля при нагревании (Сабатье и Сандеран, 1901). Гидрированию подвергаются и другие ароматические соединения ряда бензола, превращаясь в производные циклогексана.

б) присоединение галогенов

Если действовать хлором или бромом на бензол при освещении УФ-лучами или прямым солнечным светом, происходит присоединение шести атомов галогена и образуются галогенпроизводные циклогексана. Например:

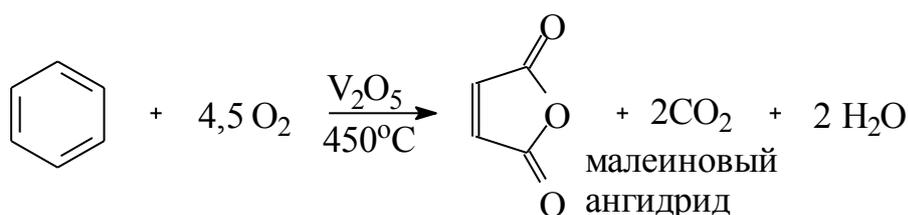


Продукт присоединения хлора – гексахлорциклогексан – в прошлом производился в больших количествах и находил широкое применение как инсектицид; в продажу выпускался под названием гексахлоран. Среднетоксичен. В настоящее время практически не используется.

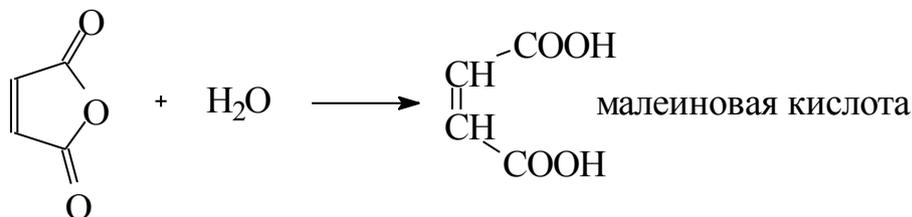
в) реакции окисления

Бензол еще более стоек к действию окислителей, чем предельные углеводороды. Он не окисляется разбавленной HNO_3 , раствором KMnO_4 и т.д. Гомологи бензола окисляются значительно легче. Но и у них бензольное ядро более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ним углеводородные радикалы.

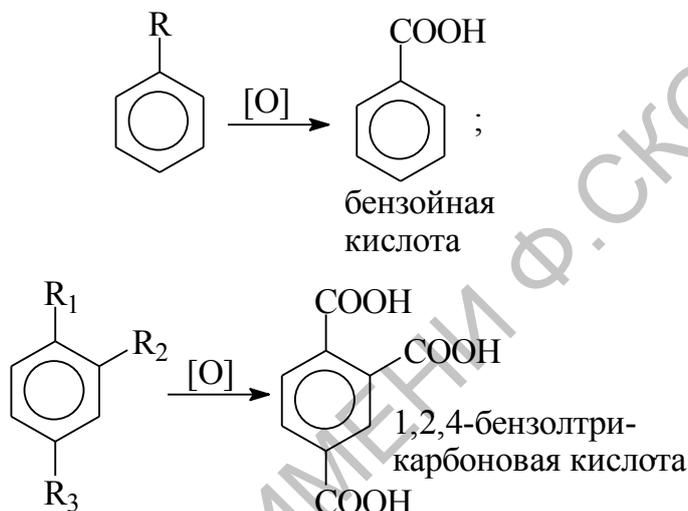
Полное окисление бензола (горение) приводит к образованию углекислого газа и воды, а частичное окисление при недостатке кислорода и в присутствии катализатора V_2O_5 разрывает бензольное кольцо с образованием малеинового ангидрида:



Малеиновый ангидрид легко присоединяет молекулу воды, превращаясь в двухосновную непредельную кислоту:



У гомологов бензола, в первую очередь, окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, и лишь углерод, непосредственно связанный с ядром, не отрывается от него и превращается в карбоксильную группу (COOH).

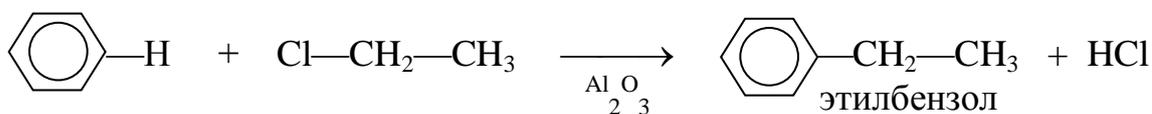


Таким образом, любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую (бензойную) кислоту, а с двумя и более радикалами – в многоосновные ароматические кислоты.

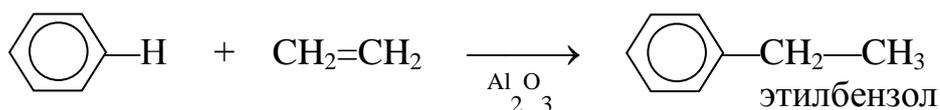
Как видно из приведенных уравнений, по числу и взаимному положению карбоксильных групп, в образующихся кислотах можно судить о числе и взаимном расположении боковых цепей в окисляемом ароматическом соединении.

Синтезы гомологов бензола алкилированием

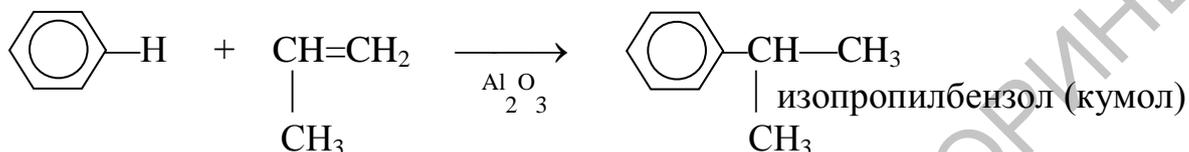
Большое значение имеет алкилирование ароматических углеводородов, т.е. введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получают различные гомологи бензола. Алкилирование осуществляется различными методами. Например, при действии на бензол хлористых алкилов в присутствии безводного AlCl_3 (катализатор) атомы водорода ядра замещаются радикалами и с выделением галогеноводорода образуются гомологи бензола (реакция Фриделя-Крафтса, 1877). Например:



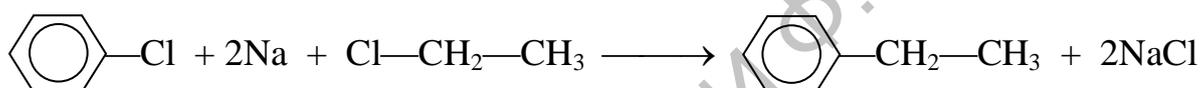
Алкилирование ароматических углеводородов по реакции Фриделя-Крафтса можно вести, используя вместо хлористых алкилов этиленовые углеводороды. Например:



При действии пропилена на бензол получают изопропилбензол. Реакция в подобных случаях протекает по правилу Марковникова:



Другой способ синтеза гомологов бензола основан на действии металлического Na на смесь галогеналкила с ароматическим галогенпроизводным (*реакция Фиттига, 1864*). Например:



Эта реакция аналогична синтезу Вюрца для получения предельных углеводородов.

3. Направляющее влияние заместителей (правила замещения в бензольном ядре)

В незамещенном бензоле реакционная способность всех шести атомов углерода в реакциях замещения одинакова; заместители могут становиться взамен водорода к любому углеродному атому. Если же в бензольном ядре уже имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется и положение, в которое вступает любой новый заместитель, зависит от природы первого заместителя. Из этого следует, что каждый заместитель в бензольном ядре проявляет определенное направляющее (ориентирующее) влияние и способствует введению новых заместителей лишь в определенные по отношению к себе положения.

По направляющему влиянию заместители подразделяют на две группы:

а) **заместители I рода (электронодонорные – нуклеофильные).** К ним относятся аминогруппы, гидроксильная группа, метил и др. алкилы, а также галогены, т.е. —NH₂, —NHR, —NR₂, —OH, —OR, —CH₃, (и другие —R), —Cl, —Br, —J и др.

Заместители I рода направляют новый электрофильный заместитель в орто- и пара- положения по отношению к себе. При этом все они (за исключением галогенов) уменьшают устойчивость ароматической группировки и облегчают как реакции замещения, так и все другие реакции бензольного ядра. В содержащих заместители I рода производных бензола водородные атомы ядра замещаются с большей скоростью, чем в самом бензоле, и само

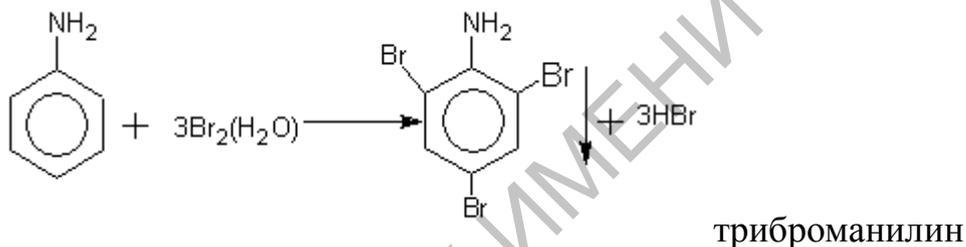
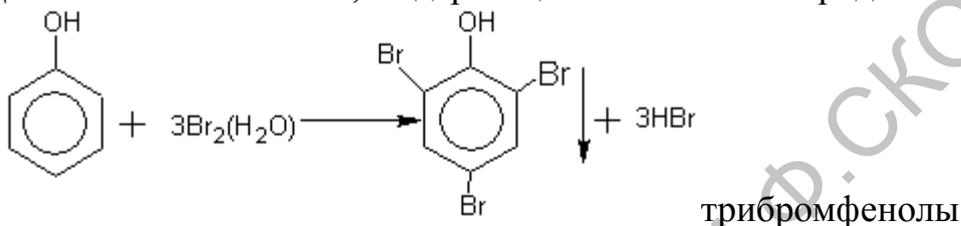
бензольное ядро значительно теряет свою ароматическую устойчивость. Особенно активны как ориентанты I рода и активаторы бензольного ядра amino- и гидроксильные группы.

Отличительная особенность приведенных выше заместителей I рода – наличие в них только простых связей.

б) заместители II рода (электроноакцепторные – электрофильные) ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и др.) направляют новый электрофильный заместитель в мета-положение по отношению к себе. Они увеличивают устойчивость ароматической группировки и затрудняют реакции замещения.

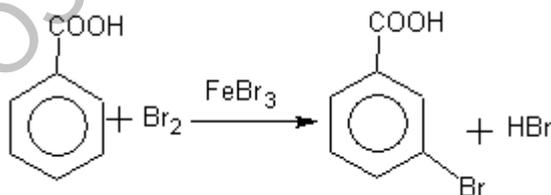
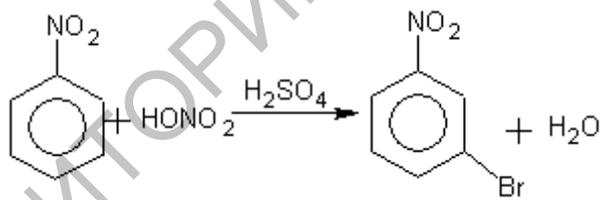
Разберем правила замещения на следующих примерах.

Для гомологов бензола, содержащих заместители I рода:



Все реакции протекают в мягких условиях, при этом получают трёхзамещённые производные. Замещение происходит в o- и p- положениях по отношению к функциональной группе в бензольном кольце.

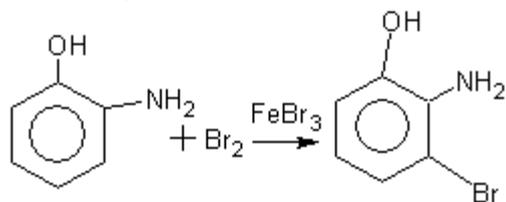
Для гомологов бензола, содержащих заместители 2 рода:



Замещение происходит в m-положениях по отношению к функциональной группе в бензольном кольце.

Если в молекуле есть несколько разных заместителей, преобладающее направляющее действие оказывает тот из них, который обладает наибольшим активирующим эффектом.

Важнейшие заместители по селективности ориентирующего действия в реакциях электрофильного замещения располагаются в ряд:
-NH₂ > -OH > -OR > -Cl > -J > -Br > -CH₃ заместители 1 рода >
-COOH > -SO₃H > -NO₂ заместители 2 рода



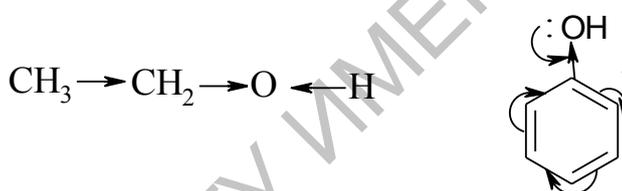
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 5: Спирты и фенолы

1. Общая характеристика классов спирты, фенолы, строение функциональной группы
2. Способы получения гидроксипроизводных
3. Химические свойства спиртов и фенолов
4. Отдельные представители класса спиртов (некоторые свойства и применение)

1 Общая характеристика классов спирты, фенолы, строение функциональной группы

Спирты (алкоголи) и фенолы являются производными углеводородов, содержащими одну или несколько гидроксильных групп (-О-Н). В спиртах ОН-группа связана непосредственно с насыщенным атомом углерода, в фенолах ОН-группа связана непосредственно с атомом углерода бензольного кольца.



Строение функциональной группы. Атом кислорода гидроксильной группы спиртов имеет такое же гибридное состояние, как в воде (sp^3 -гибридное состояние, в гибридизации кроме двух связывающих р-электронов участвуют еще две неподделенные электронные пары). С-О связь менее прочная (313 кДж), чем О-Н (460 кДж). Однако, несмотря на прочность связи О-Н, вследствие высокой подвижности протона, именно эта связь является более реакционноспособной.

Сложнее состояние химических связей С-О-Н в фенолах. В них атом кислорода оттягивает электронную плотность с бензольного кольца (-I-эффект), но и вступает в π -сопряжение с молекулярными орбиталями бензольного кольца (+M- эффект). Причем, мезомерный эффект больше индуктивного. Благодаря этому связь С-О становится менее реакционноспособной, а О-Н более реакционноспособной, чем таковые в спиртах.

Классификация, изомерия, номенклатура спиртов и фенолов

А. Алифатические, алициклические и ароматические спирты

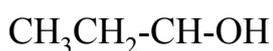


$\text{CH}_3\text{-OH}$ – метиловый спирт, метанол.

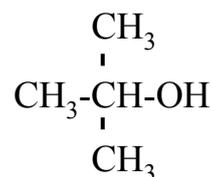
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ – этиловый спирт, этанол.



н-бутиловый,
бутанол-1



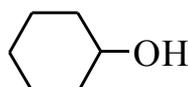
$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
втор.-бутиловый,
бутанол-2



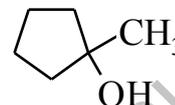
трет.-бутиловый,
2-метилпропанол-2



β -фениловый,
2-фенилэтанол

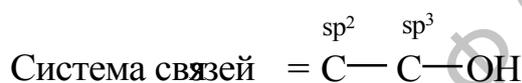


циклогексанол

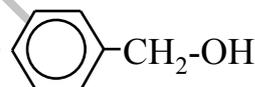


1-метилциклопентанол-1

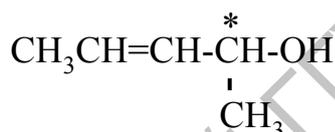
Б. Спирты типа аллилового и бензилового



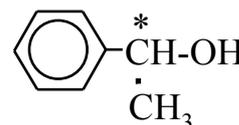
аллиловый спирт,
пропен-2-ол-1



бензиловый спирт,

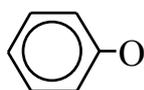


пентен-3-ол-2

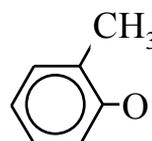


α -фенилэтиловый спирт

В. Фенолы



фенол



2-метилфенол,
о-крезол

Многоатомные спирты и фенолы

Многоатомные спирты содержат две или более OH -групп, которые могут находиться только у разных атомов углерода.



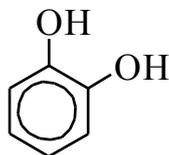
этиленгликоль,
этандиол-1,2



глицерин,
пропантриол-1,2,3

Полифенолы

Двухатомные

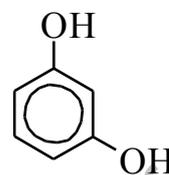


1,2-диоксибензол,
пирокатехин

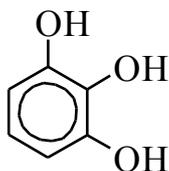


1,4-диоксибензол,
гидрохинон

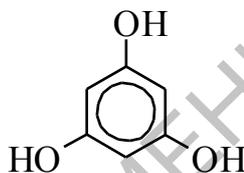
Трехатомные



1,3-диоксибензол,
резорцин



1,2,3-триоксибензол,
пирогаллол



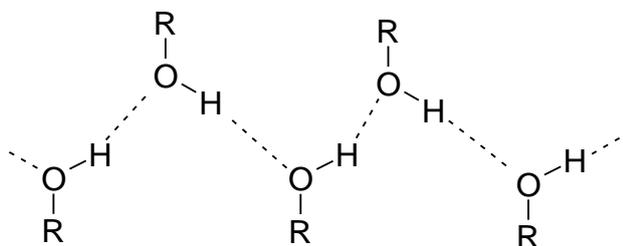
1,3,5-триоксибензол,
флороглюцин

Изомерия гидроксипроизводных определяется строением углеродного скелета и положением ОН-групп в молекуле. Для многоатомных гидроксипроизводных большое значение имеет взаимное расположение ОН-групп.

Физические свойства спиртов и фенолов. *Спирты до C₁₀ при комнатной температуре – жидкости (плотности менее 1г/мл), C₁₁ и выше - твердые вещества. Спирты C₁-C₃ смешиваются с водой в любых соотношениях и имеют характерный запах. С увеличением молекулярной массы растворимость жидких спиртов уменьшается, а их запах становится неприятным. Твердые спирты – вещества без запаха, не растворяются в воде.*

Спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с разветвленной цепью. При переходе первичный → вторичный → третичный спирт температура кипения уменьшается.

Температуры кипения спиртов значительно выше температур кипения соответствующих углеводородов и даже галогенопроизводных. Так, этан кипит при -68 °С, хлорэтан – при 12 °С, а этанол – при 78 °С. Это различие объясняется высокой полярностью ОН группы, которая приводит образованию водородных связей и ассоциации молекул спирта.



Низшие гликоли и глицерин - сиропообразные бесцветные жидкости без запаха, очень хорошо растворимы в воде, обладают сладким вкусом. Плотность простейших гликолей и глицерина больше 1г/мл. Высшие гликоли – бесцветные кристаллические вещества. Высшие полиолы (пентиты, гекситы) - также бесцветные кристаллические вещества, они обладают сладким вкусом.

Спирты обладают сильным физиологическим действием. Метанол – яд. Низшие одноатомные спирты обладают наркотическим действием.

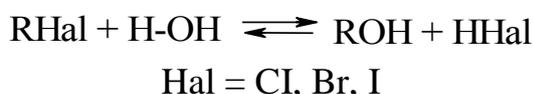
Фенолы – бесцветные низкоплавкие кристаллические вещества с характерным запахом карболки, в воде растворяются значительно хуже, чем спирты. С ростом числа гидроксильных групп растворимость в воде повышается. Фенолы неустойчивы при хранении, легко окисляются.

Фенолы ядовиты, сброс фенолов в природные водоемы наносит непоправимый ущерб живой природе.

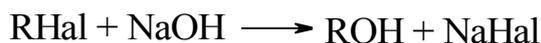
2. Способы получения гидроксипроизводных

Спирты

1. Гидролиз моногалогенопроизводных водными растворами щелочей. Гидролиз моногалогенопроизводных – обратимый процесс.



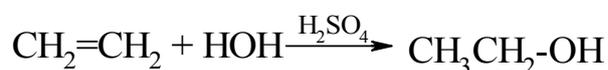
Щелочи ускоряют этот процесс и, связывая образующуюся кислоту, делают



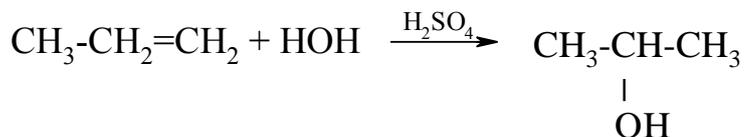
реакцию необратимой.

2. Действие воды на этиленовые углеводороды.

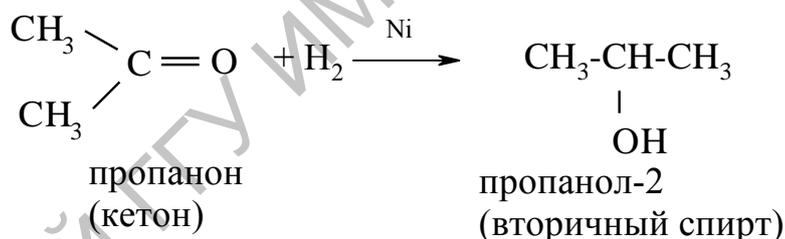
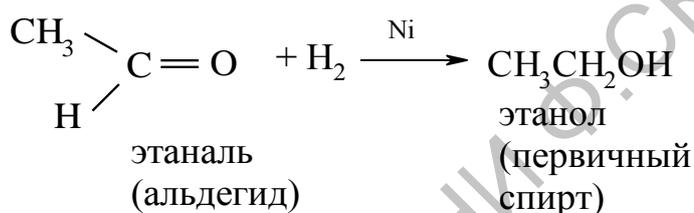
Реакция протекает при нагревании алкенов с водой обязательно в присутствии катализаторов: серной кислоты, хлорида цинка и др. При гидратации этилена образуется этанол – первичный спирт.



Присоединением воды к алкенам можно получать и другие спирты. Реакция протекает по правилу Марковникова. Так присоединением воды к пропилену получают пропанол-2 (вторичный спирт):

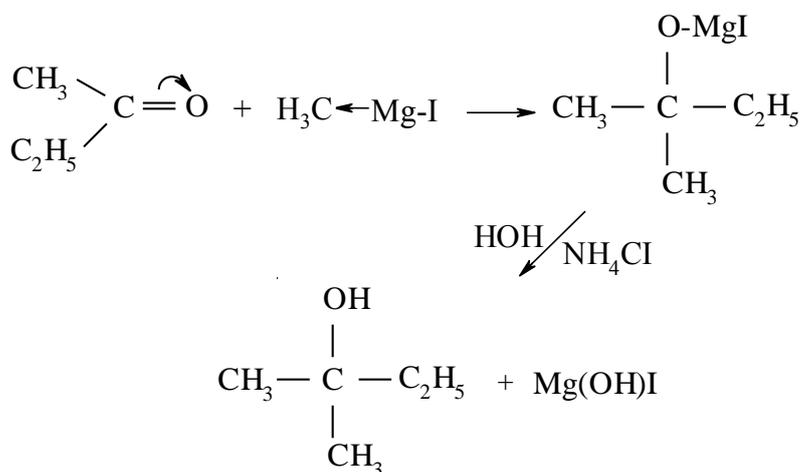


3. Восстановление альдегидов и кетонов в присутствии Ni, Cu, Pt, Pd. Восстановлением альдегидов получают первичные спирты, а кетонов – вторичные.



4. Синтез спиртов с использованием реактивов Гриньяра.

Имеет большое значение в лабораторной практике для получения спиртов с более сложным строением скелета, чем у исходных альдегидов и кетонов.



Благодаря поляризации в карбонильной группе у атома углерода возникает дробный положительный заряд, а у атома кислорода - дробный

отрицательный заряд. В магнийгалогеналкиле R-MgI остаток R ведет себя как нуклеофильная частица. Она легко присоединяется к атому углерода карбонильной группы. Образующийся магниййодалкоголят подвергается гидролизу, образуя спирт.

Варьируя заместители у атома углерода карбонильной группы можно получать спирты с различным скелетом. Так, из формальдегида получают первичные спирты, из других альдегидов – вторичные, а из кетонов – третичные.

4. Сбраживание растительного сырья, содержащего крахмал. Общее уравнение превращения сахаров в этанол:

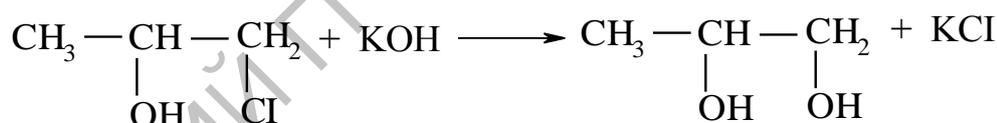
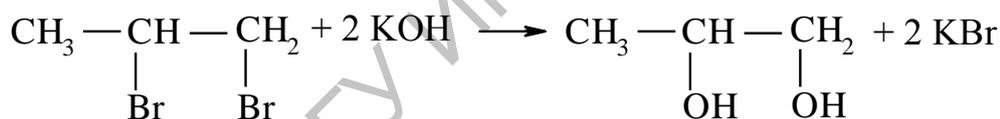


5. Нагревание под давлением CO и H₂ в присутствии катализаторов.



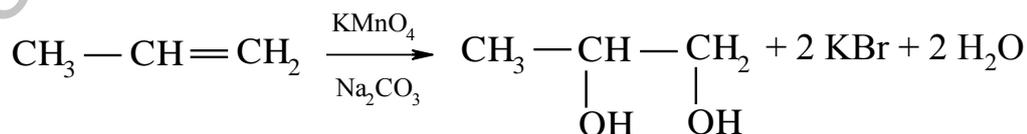
Гликоли. Полиолы

1. Синтез гликолей гидролизом vicинальных дигалогенопроизводных или хлоргидринов:

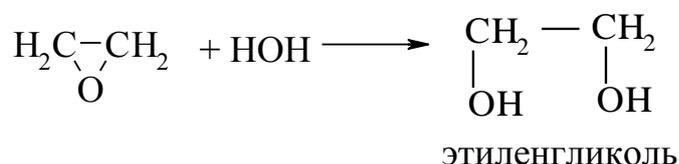


Другие двухатомные спирты получают аналогично из дигалогенопроизводных.

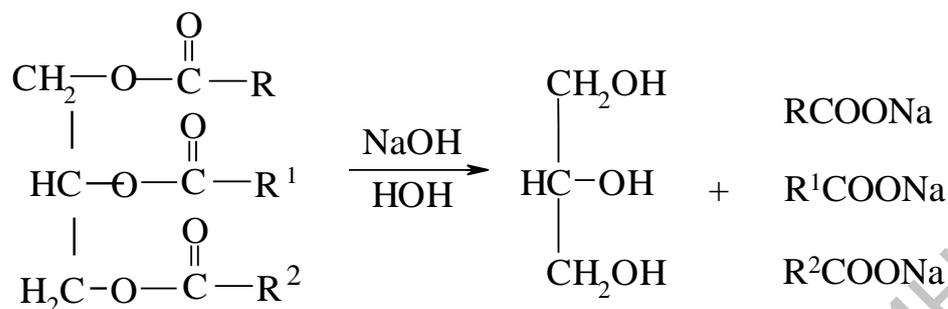
2. Окисление алкенов в мягких условиях (по Вагнеру)



3. Гидратация окиси этилена



4. Синтез глицерина щелочным гидролизом жиров.
 Гидролиз жиров в щелочной среде можно изобразить следующей общей схемой:

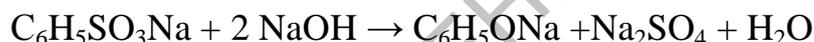


R, R₁, R₂ – остатки высших карбоновых кислот

Фенолы

1. Из каменноугольного дегтя (фракция 160 – 230 °С содержит фенол и крезолы).

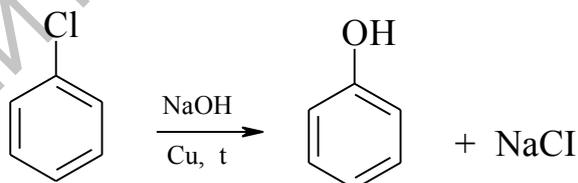
2. Сплавление солей сульфокислот со щелочами (t = 320 - 350°C)



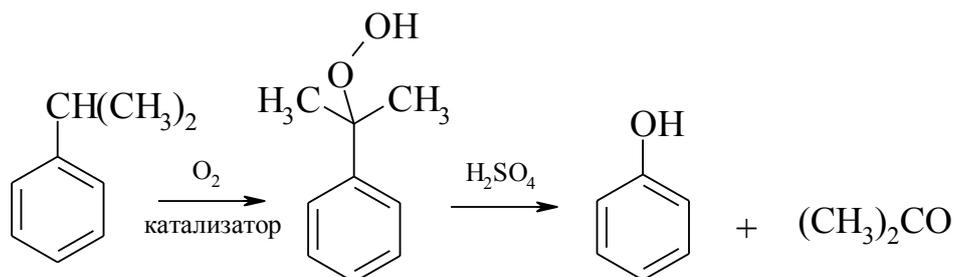
Метод позволяет получать фенолы с выходами до 70%.

3. Гидролиз арилгалогенидов

Атомы галогена, связанные с бензольным кольцом являются малоподвижными в силу *pπ*-сопряжения, поэтому процесс ведут в присутствии солей меди в автоклаве при 250 °С.

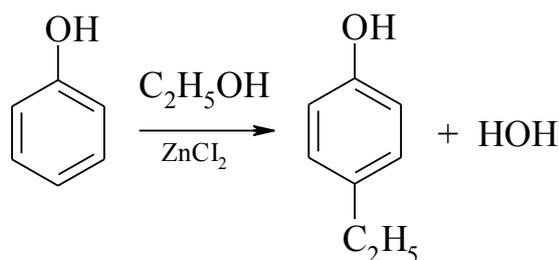


4. Кумольный метод (Окисление изопропилбензола с последующим кислотным разложением гидроперекиси кумола)



Преимущество данного способа получения заключается в том, что он дает возможность получать не только фенол, но и другой ценный продукт – ацетон.

5. Гомологи бензола (наряду с описанными выше общими методами 2, 3) часто получают алкилированием фенола спиртами в присутствии $ZnCl_2$



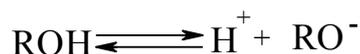
3. Химические свойства спиртов и фенолов

Основным структурным элементом, определяющим реакционную способность, является ОН-группа, но ее свойства в свою очередь зависят от характера связи С–ОН. Несмотря на определенное сходство, спирты и фенолы существенно отличаются друг от друга. Кислотность фенолов значительно выше, чем у спиртов, а основность (нуклеофильность), на несколько порядков ниже. Для фенолов совсем не идут, а для спиртов характерны реакции с минеральными кислотами (S_N1), дегидратации и дегидрирования. По-разному происходит окисление спиртов и фенолов; резко отличаются по механизму и направлению реакции их углеводородных радикалов.

I. Реакции, идущие с участием атома водорода гидроксильной группы

A. Кислотные свойства

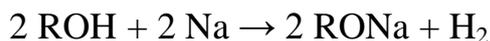
Спирты являются очень слабыми кислотами (pK_a спиртов равно 18, а pK_a воды = 16). Таким образом, спирты, как кислоты, в 100 раз слабее, чем вода. Это объясняется тем, что алкоксид-ион, образующийся при диссоциации спирта, содержит на атоме кислорода большую электронную плотность по сравнению с гидроксид-ионом.



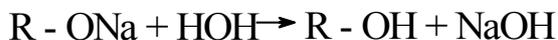
Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда в алкоксид-ионе и повышают кислотность спирта. Электронодонорные заместители оказывают противоположное действие и понижают кислотность спирта.

Установлено, что первичные спирты как кислоты сильнее вторичных, а вторичные - сильнее третичных. Одной из главных причин этого является пространственные затруднения, создаваемые алкильной группой при сольватации. В газовой фазе, где роль сольватации незначительна, порядок кислотности является обратным порядку кислотности в растворе.

Спирты, как кислоты, реагируют со щелочными металлами, образуя алкоголяты.

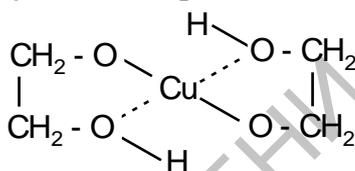


Алкоголяты – твердые вещества, легко растворимые в спирте. Алкоголяты натрия – нестойкие соединения, осмоляются на воздухе, особенно при нагревании. Наиболее устойчив метилат натрия. В присутствии следов влаги алкоголяты натрия легко разлагаются, и вновь образуют спирт.



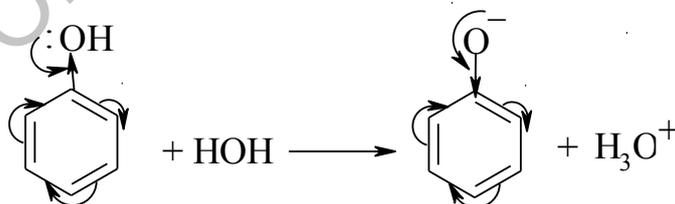
Этилат, метилат натрия, *трет*-бутилат калия широко используются в органическом синтезе.

Гликоли обладают большей кислотностью, чем одноатомные спирты (для этиленгликоля $pK_a=14,8$). Особенно легко идет замещение атома водорода на ионы тяжелых металлов в результате образования хелатных соединений



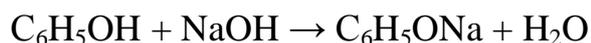
Хелаты ярко окрашены. Обычно они не могут быть выделены из-за малой устойчивости, однако, эта реакция используется при качественном определении гликолей.

Фенолы имеют более ярко выраженные кислотные свойства, pK_a фенола =10. Это означает, что фенол и HCN имеют одинаковые кислотные свойства. Более сильная кислотность фенола в сравнении со спиртами (его еще называют карболовой кислотой) обусловлена устойчивостью сопряженного фенолят-аниона.

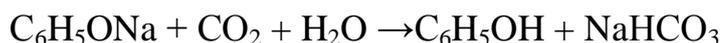


Введение в орто- и пара- положения электроноакцепторов способствует делокализации отрицательного заряда в фенолят анионе и повышает кислотные свойства фенола. Так, например, пикриновая кислота $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ по силе приближается к фосфорной кислоте. Введение же электронодонорных заместителей в о- и *n*-положения понижает кислотность фенола.

Фенолы в отличие от спиртов в обычных условиях реагируют со щелочами, образуя феноляты.



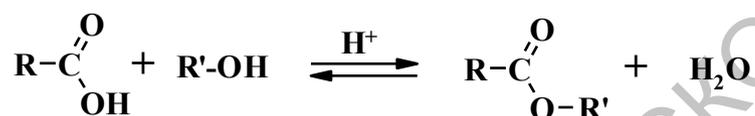
Фенолы выделяются из растворов фенолятов угольной кислотой.



Две последние реакции используются для отделения фенолов от спиртов и карбоновых кислот.

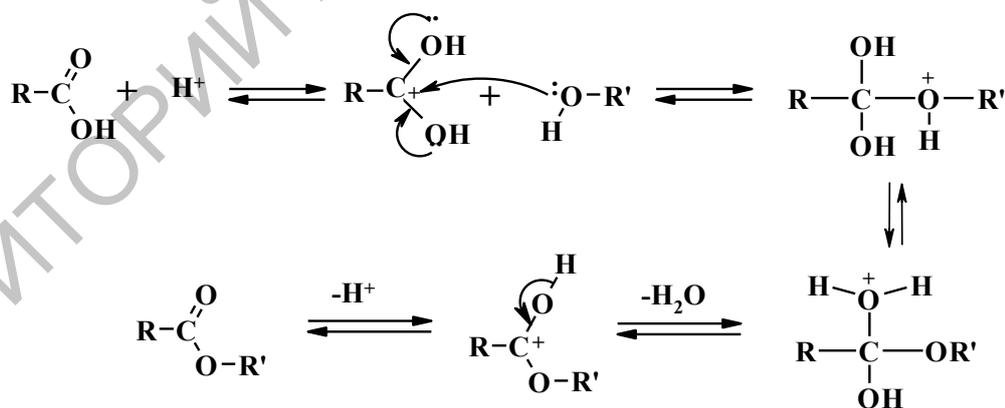
Б. Замещение атома водорода в гидроксиле ацильной группой с образованием сложных эфиров

При взаимодействии спиртов с органическими кислотами (в присутствии каталитических количеств сильных кислот) образуются сложные эфиры:

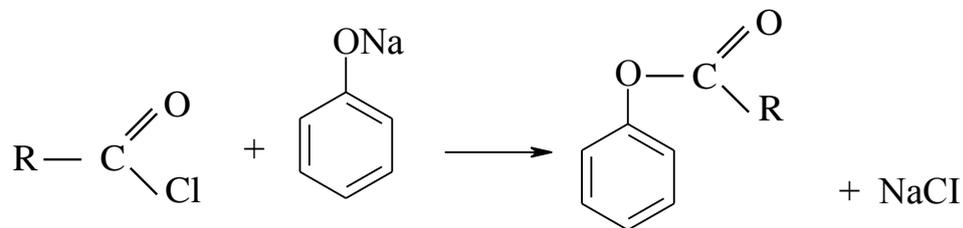


Реакция образования сложных эфиров называется *реакцией этерификации*. Эта реакция обратима: вода в присутствии кислот или щелочей разлагает сложные эфиры с образованием исходных веществ – кислоты и спирта (реакция гидролиза).

Механизм реакции этерификации можно представить изображенной ниже схемой. На начальном этапе реакции происходит активация карбоксильной группы за счет присоединения протона по связи С=О карбоксильной группы. В результате чего образуется карбокатион, являющийся более сильной электрофильной частицей по сравнению с молекулой исходной карбоновой кислоты. Молекула спирта атакует катион, образуя оксониевый катион. Далее следуют стадии дегидратации и отщепления протона.

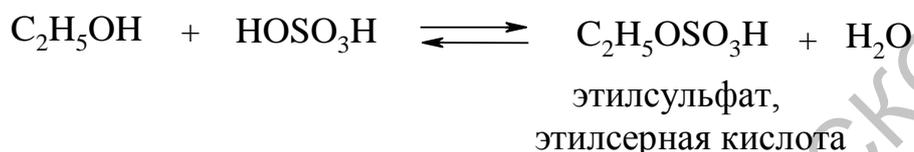


Сложные эфиры фенолов получают действием фенолятов (нуклеофильность которых выше, чем фенолов) на хлорангидриды карбоновых кислот.



В. Взаимодействие с минеральными кислотами

Спирты взаимодействуют с минеральными кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров:



II. Реакции, идущие с замещением или отщеплением всей гидроксильной группы

Г. Замещение гидроксила спирта на галоген с образованием галогенпроизводных углеводородов

При действии на спирты галогенидов фосфора или серы, а также галогенводородов получают моногалогенопроизводные углеводородов.

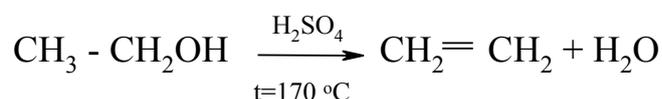


Реакция взаимодействия спирта с HCl обратима. Чтобы добиться большего выхода, необходимо удалять воду из реакционной смеси. По относительной скорости в реакции с HNaI спирты можно расположить в ряд:

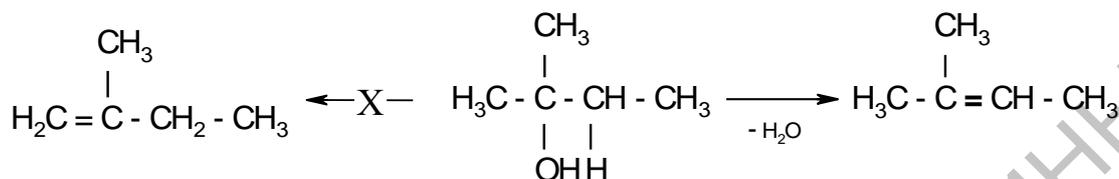
аллиловый > третичные > вторичные > первичные > CH₃OH > бензиловый

Д. Образование олефинов путем отщепления воды от спиртов

При нагревании спирта в присутствии концентрированной серной кислоты или хлорида цинка, а также при пропускании паров спирта при 350 – 500 °С через трубку с оксидом алюминия происходит реакция дегидратации (отщепление воды) и образуются алкены.



Легче всего дегидратируются третичные, потом вторичные и затем уже первичные спирты. В спиртах сложного строения преимущественно отщепляется от соседнего атома углерода третичный водородный атом, гораздо в меньшей степени – вторичный, и практически не отщепляется первичный (*правило Зайцева*):

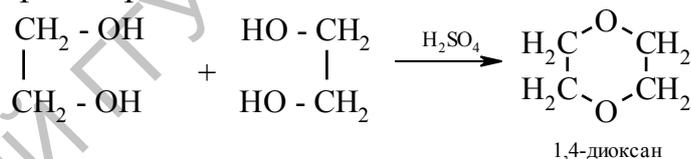


Е. Межмолекулярная дегидратация спиртов. Образование простых эфиров

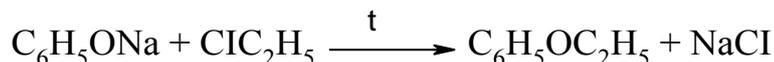
При нагревании избытка спирта с серной кислотой ($t = 140\text{ }^\circ\text{C}$) или при пропускании паров спирта через порошкообразный безводный сульфат алюминия при $200\text{ }^\circ\text{C}$ наряду с этиленовыми углеводородами образуются и простые эфиры:



А.Е. Фаворский показал, что при нагревании этиленгликоля с небольшим количеством серной кислоты образуется циклический простой эфир – диоксан, обладающий высокой растворяющей способностью.

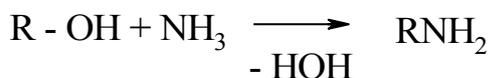


Сложные эфиры, имеющие арильные заместители рядом с атомом кислорода, получают из фенолятов и галогенопроизводных углеводородов.



Ж. Замена гидроксила на аминогруппу

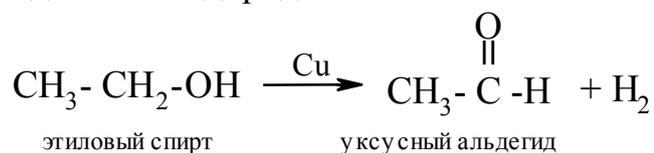
Гидроксильная группа спиртов в жестких условиях ($t = 300\text{ }^\circ\text{C}$, Al_2O_3) может замещаться на аминогруппу с образованием первичных аминов:



3. Реакции окисления

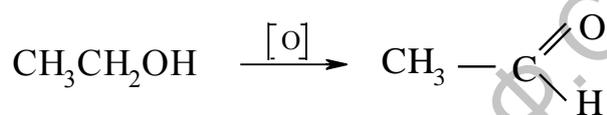
Отщепление водорода (дегидрогенизация, дегидрирование). При пропускании паров спирта при $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ над мелко раздробленной медью или серебром

первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные – в кетоны. При этом наблюдается выделение водорода:

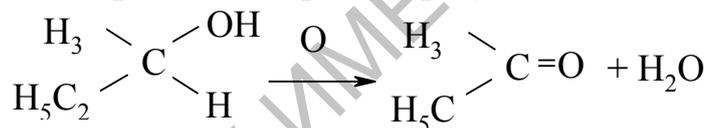


Окисление спиртов. Спирты устойчивы к действию окислителей. Поэтому окисление обычно проводят сильными окислителями, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ или $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. При окислении спиртов действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который уже связан с гидроксильной группой. В зависимости от характера получают различные продукты окисления.

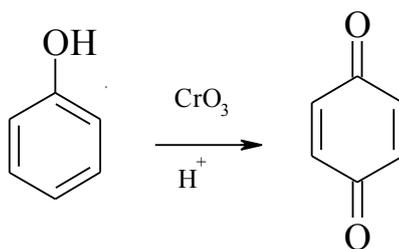
Первичные спирты окисляются до альдегидов.



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



Третичные спирты окисляются только в жестких условиях с разрывом C–C связей.



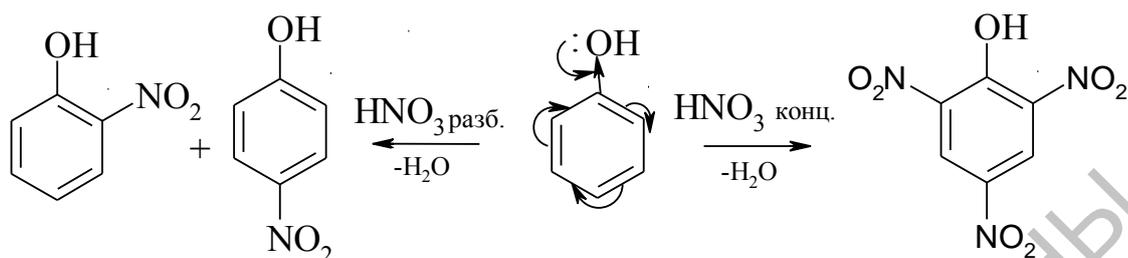
Окисление фенолов Легкость окисления фенолов связана с сильным электронодонорным действием гидроксильных групп. Даже при действии кислорода воздуха фенол окисляется и приобретает розовую окраску. Под действием хромовой кислоты фенолы окисляются в хиноны.

И. Реакции фенолов с участием бензольного кольца

Реакции S_E по ароматическому кольцу протекают очень легко вследствие +M-эффекта гидроксильной группы.

а) Нитрование (S_E).

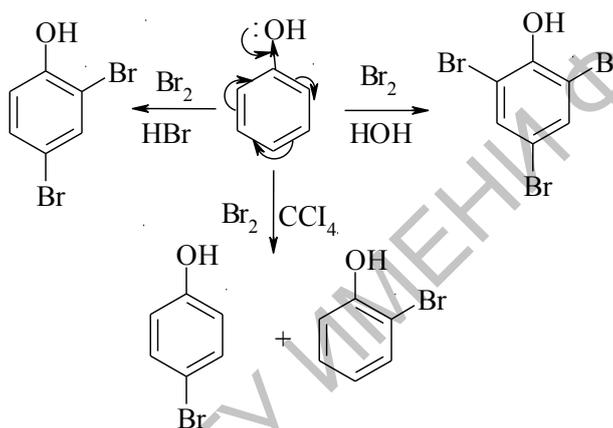
При нитровании фенола разбавленной HNO_3 при комнатной температуре образуется смесь о- и п-нитрофенолов. При нитровании концентрированной



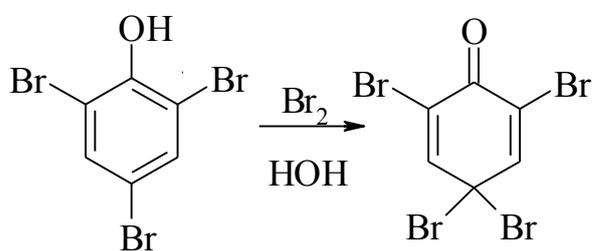
HNO_3 образуется пикриновая кислота.

б) Галогенирование (S_E).

Галогенирование фенола не требует применения катализаторов. Найдены условия для введения в кольцо одного, двух и трех атомов галогена.

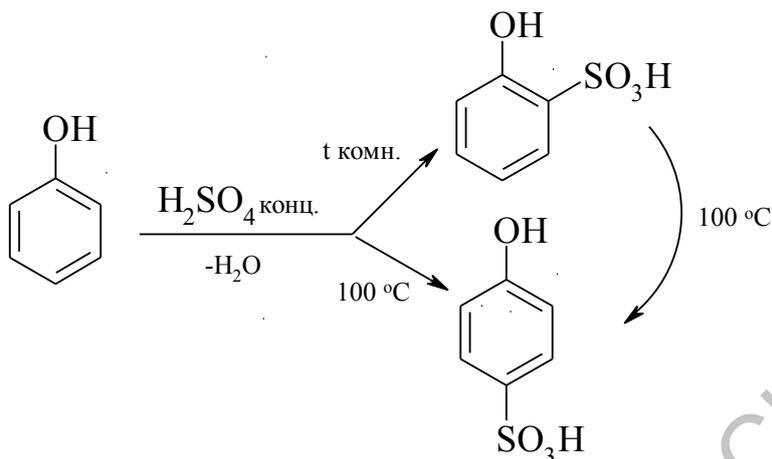


Избытком бромной воды трибромфенол бромится дальше, образуя в 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенон:



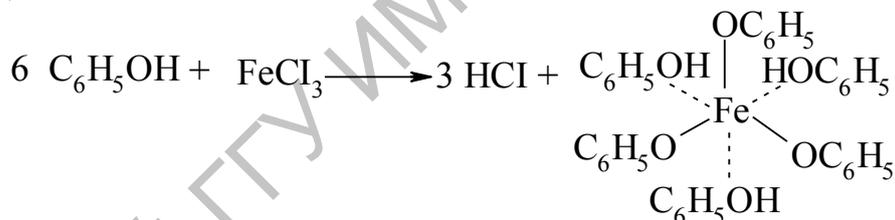
в) Сульфирование (S_E)

При сульфировании фенола образуется *o*- и *p*-фенолсульфоукислоты. При комнатной температуре образуется, в основном, *o*-изомер. При сульфировании при температуре 100 °С преобладает содержание *p*-изомера.



г) Цветные реакции фенолов (качественные реакции фенолов)

Фенол при взаимодействии с хлоридом трехвалентного железа дает комплекс фиолетового цвета.



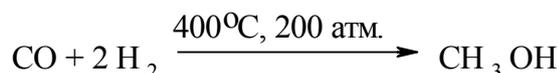
С FeCl₃ многоатомные фенолы дают яркие цветные реакции, так как легко вступают в комплексообразование. Так, пирокатехин дает изумрудно-зеленый комплекс, резорцин – темнофиолетовый, пирогаллол – красный, флороглюцин – фиолетово – голубой. Вслед за образованием комплексов следует ОВР. При этом, например, гидрохинон окисляется до ярко-желтого *p*-хинона.

4. Отдельные представители класса спиртов (некоторые свойства и применение)

Спирты, главным образом, используют в промышленности органического синтеза. Этанол является важным сырьем пищевой промышленности.

Метиловый спирт. Ранее метиловый спирт получали почти исключительно сухой перегонкой древесины, поэтому его также называют древесным спиртом.

В настоящее время метанол синтезируют, пропуская смесь водорода и оксида углерода (II) над катализаторами (ZnO и Cr₂O₃).



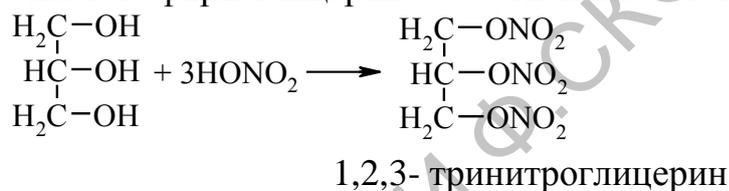
Этиловый спирт. Его в громадных количествах синтезируют из этилена, который извлекают из газов нефтепереработки и попутных газов. Этот метод наиболее экономичен. Значительное количество этилового спирта получают из отходов лесной промышленности – гидролизный спирт.

Двухатомные спирты (гликоли). Этиленгликоль служит исходным сырьем для получения полиэфирных полимеров, например, лавсана, входит в состав антифриза.

Эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля широко применяются как растворители в производстве лаков и называются метилцеллозольв и моноглим.

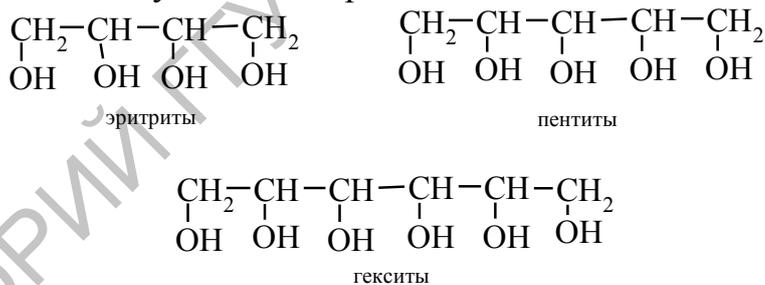
Трехатомные и полиатомные спирты. Трехатомные спирты, называемые также глицеринами, содержат три гидроксильные группы. Из них наиболее важен глицерин.

Важное значение имеют эфиры глицерина с азотной кислотой:



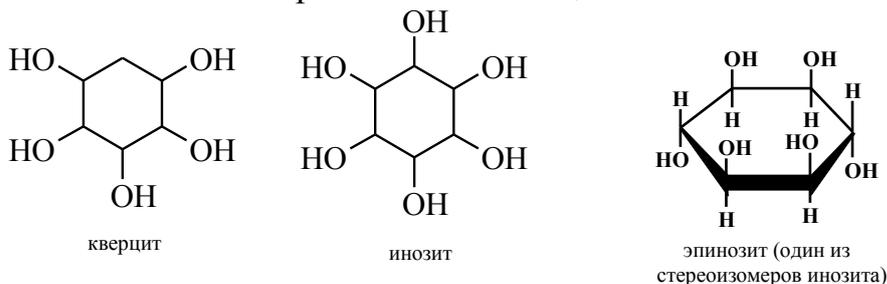
Глицерин широко применяется в кондитерском производстве, парфюмерии, для получения нитроглицерина, бездымных порохов.

Спирты с большим числом гидроксильных групп входят в состав природных веществ. Все они имеют нормальный углеродный скелет и образуются из соответствующих сахаров.



Циклогексанол - простейший одноатомный спирт ряда циклогексана и получают гидрированием фенола.

В природе встречаются многоатомные спирты: кверцит содержится в желудях, инозиты – в семенах растений и мышцах животных:



Образование фенольных соединений – одна из характерных особенностей растительной клетки. Они встречаются в самых различных органах растений.

Химическая природа фенольных соединений долго оставалась нераскрытой. Интенсивное изучение этих веществ в последние десятилетия позволило значительно расширить представление о их составе и свойствах.

Содержание фенольных соединений в плодах (%): хурма – 0,02 – 2,35 терн – 0,05 – 1,70 рябина – 0,04 – 0,75 черная смородина – 0,03 – 0,42 виноградное сусло (белое – 500-2500 мг\л красное – 1000-8000 мг\л) чай – 30-40% – в зеленом. пиво – 300-500 мг\л.

Одна из важнейших функций этих веществ – участие в окислительно-восстановительных процессах. Производные фенольных соединений в виде убихинонов являются переносчиками водорода (электрона) в нормальной дыхательной цепи, локализованной в митохондриях. Они встроены в нее на участке между флавопротеидами и цитохромной системой.

Фенольные соединения способны стимулировать и подавлять процессы роста в растениях. Наиболее интенсивно образование фенолов происходит в молодых, энергично растущих тканях. Однако способны не только стимулировать ростовые процессы, но и подавлять их. Механизм действия не ясен.

Они выполняют в растениях защитные функции как при механическом повреждении, так и поражениях патогенными организмами. При механическом повреждении тканей в них начинается интенсивное новообразование фенольных соединений, сопровождающееся окислительной конденсацией в поверхностных слоях; продукты конденсации образуют защитный слой. В ответ на поражение патогенами растения образуют фитоалексины, токсичные для патогена. Фитоалексины – вещества фенольной природы.

Многие фенольные соединения являются антиоксидантами. Антиоксидантная активность фенольных соединений объясняется двумя обстоятельствами:

1. Фенольные соединения связывают ионы тяжелых металлов в устойчивые комплексы, тем самым лишая последние каталитического действия;

2. Они служат акцепторами образующихся при автоокислении свободных радикалов (т.е. фенольные соединения способны гасить свободно-радикальные процессы).

Они участвуют в процессах окислительного фосфорилирования (как разобщители).

Установлено их влияние на активность ряда важнейших ферментов клетки (в т.ч. и на пищеварительные ферменты). Большинство биологических эффектов фенольных соединений определяется их обратимым окислением (детурированием) с образованием семихиноновых (феноксильных) радикалов хинонов. Последние реагируют с C-NH₂, – NH, -SH, -C=O, -OH, -COH, что является причиной их высокой токсичности в живой клетке. Особенно большие возможности для подобных реакций проявляются при повышении температуры и с введением в среду кислорода.

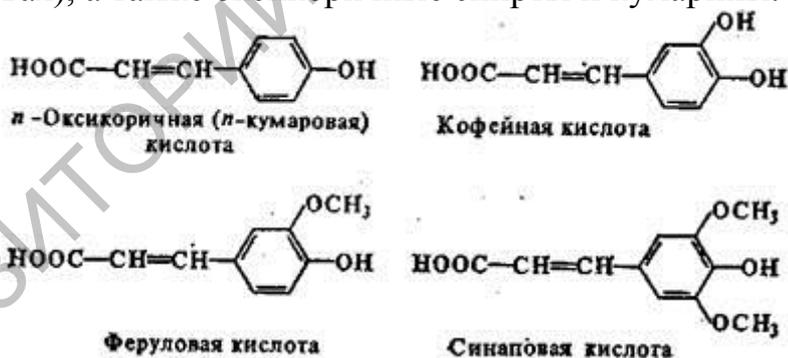
Мономерные фенольные соединения. Фенольные соединения C₆ – C₁ ряда состоят из ароматического (фенольного) ядра и одноуглеродной боковой цепи.



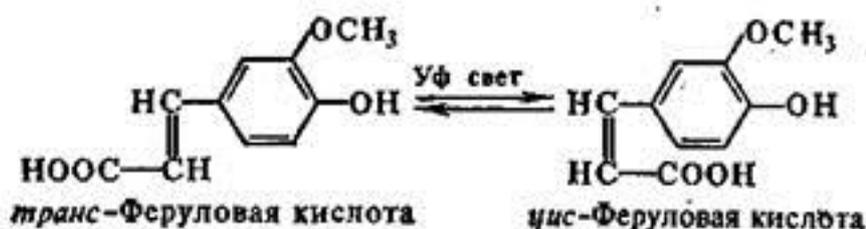
Эта группа соединений представлена в растениях оксибензойными кислотами (оксибензойной, салициловой, протокатеховой, гентизиновой, ванилиновой, галловой, сиреневой), а также соответствующими альдегидами и спиртами. Оксибензойные кислоты широко распространены в растениях. Обычно они присутствуют в них в связанном состоянии и освобождаются при гидролизе. Ванилиновая и сиреневая кислоты в виде эфиров входят в состав лигнина, их наличие характерно для древесных растений.

Из С6-С1 – соединений широко известен ванилин (альдегид ванилиновой кислоты), обладающий характерным приятным запахом. В виде глюкозида он содержится в плодах ванили. Ванилин широко применяется в мыловаренной и кондитерской промышленности в качестве душистого вещества. Букет старого коньяка связан с наличием этого вещества. При изготовлении коньяка ванилин образуется в результате окисления кониферилового спирта, содержащегося в клепке дубовых бочек, в которых производится многолетняя выдержка коньяков.

Фенольные соединения С6-С3 ряда состоят из ароматического ядра и трехуглеродной боковой цепи. К ним относятся производные коричной кислоты – оксикоричные кислоты (*p*-оксикоричная, кофейная, феруловая, синаповая), а также оксикоричные спирты и кумарины.



Оксикоричные кислоты присутствуют в растениях, как в свободном, так и в связанном состоянии. Их особенностью является цис-транс-изомерия.



Цис-форма образуется под действием ультрафиолетового облучения, является активатором ростовых процессов.



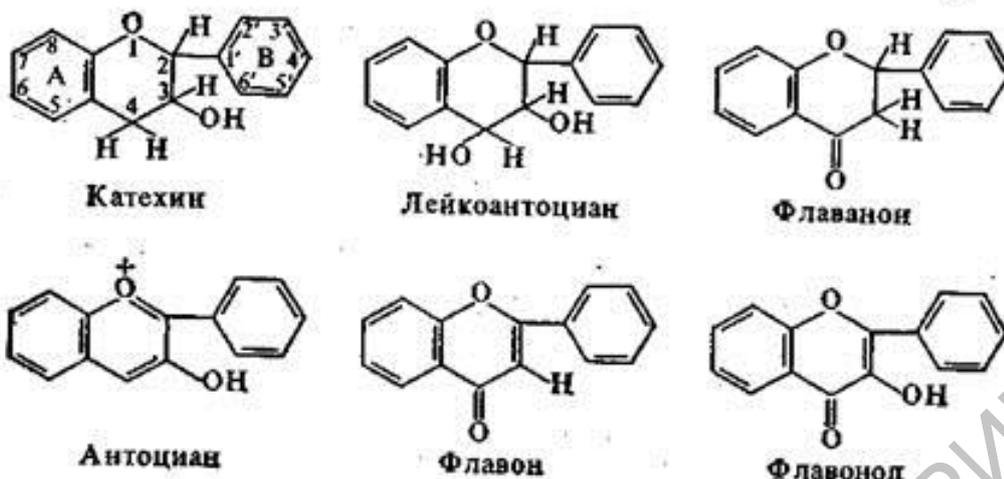
В растениях часто встречаются эфиры оксикоричных кислот с алифатическими и гидроароматическими кислотами. Характерным примером является хлорогеновая кислота. Содержится в прорастающих семенах подсолнечника, необжаренных зернах кофе.

К подгруппе С6-С3-соединений относят оксикоричные спирты. Оксикоричные спирты – исходные компоненты в биосинтезе лигнина. Кумарин – бесцветная кристаллическое вещество с приятным запахом сена. Кумарины являются производными цис-формы о-оксикоричной (кумариновой кислоты).



Кумарин и его гидроксированные производные применяют в табачной и парфюмерной промышленности, в медицине.

Фенольные соединения С6-С3-С6 состоят из двух ароматических ядер (бензольных – А и В), соединенных между собой трехуглеродным фрагментом (гетероциклическим кислородсодержащим кольцом – С).



Эта группа соединений особенно разнообразна. Принадлежащие к ней соединения называются также флавоноидами. Флавоноиды являются наиболее распространенной группой фенольных соединений и в зависимости от степени окисленности их трехуглеродного фрагмента делится на 10 основных подгрупп: катехины, лейкоантоцианиды (лейкоантоциан), флаваноны, флаванолы, дигидрохалконы, халконы, ауруны, флавоны, антоцианидины (антоциан), флавонолы.

Наиболее восстановленной подгруппой являются катехины, наиболее окисленной – флавонолы.

Катехины, лейкоантоцианидины, флаваноны и флаванолы – бесцветные соединения;

Флавонолы, халконы, ауруны придают тканям растений желтый и оранжевый цвета;

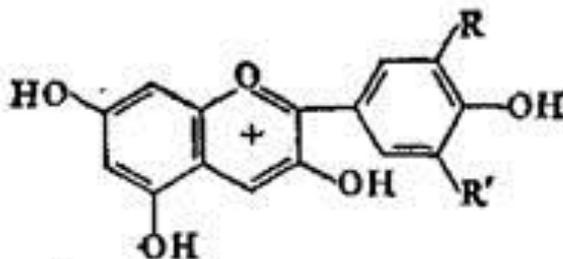
Антоцианидины – разнообразные оттенки красного, розового, синего и фиолетового цветов. Большое разнообразие флавоноидов в природе определяется: п наличием асимметрических атомов углерода в гетероцикле (у катехинов, флаванонов, флаванолов, лейкоантоцианидинов); п разным характером гидроксирования, метилирования, метоксилирования, гликозирования и ацилирования ароматических ядер А и В.

Номенклатура флавоноидов еще твердо не установилась. По официальной терминологии названия всех агликонов должны оканчиваться на “ол”, а гликозидов – на “озид” вместо ранее употреблявшихся окончаний соответственно на “ин” и “идин”. Однако в отечественной литературе используют официальную и прежнюю терминологию. Многие флавоноиды обладают так называемым Р-витаминным действием на организм человека – увеличивают упругость кровеносных капилляров и нормализуют их нарушенную проницаемость Катехины (флаван-3-олы, катехолы). Молекула катехинов содержит два ассиметрических атома углерода.



Катехины – бесцветные кристаллические вещества. В отличие от большинства других флавоноидов они глюкозидов не образуют. Для них характерно ацилирование гидроксильной группы (образование галловых эфиров при атоме С3). Катехины являются родоначальниками дубильных веществ конденсированного ряда, легко окисляются. Строение и окраска продуктов окисления катехинов зависит от pH среды: - при pH близко к нейтральной (5-8) образуются флорафены с красной окраской, - при pH ниже 2 (кислой) – полимеры со светлой окраской, - в среде с pH выше 8 (щелочной) – образуются соединения типа гуминовых кислот или меланинов – темная окраска. Окисление катехинов может сопровождаться размыканием пиранового ядра, образованием димеров и полимеров. Катехины широко представлены в растениях, содержатся во многих плодах и в ягодах. Особенно ими богаты молодые побеги чайного растения, используемые для изготовления чая, они содержат до 30% катехинов (на СВ). Окислительные превращения катехинов играют важную роль в производстве какао, виноделии, чая. Это связано с тем, что продукты окисления катехинов обладают характерным приятным слабо вяжущим вкусом и окраской. Катехины обладают наиболее высокой витаминной активностью по сравнению со всеми другими группами флавоноидных соединений.

Антоцианы. Они являются красящими веществами растений и придают плодам, ягодам, листьям, цветам самые разнообразные оттенки – от розового до черно-фиолетового. Антоцианы содержат в гетероциклическом кольце четырехвалентный кислород (оксоний) и благодаря этому легко образует соли, например, хлориды.



В тканях растений антоцианы присутствуют в форме гликозидов. Их агликаны называются антоцианидинами (антоцианидолами). clip_image033 Антоцианы широко распространены в природе. Основными их агликанами

являются следующие: Пеларгонидин, Цианидин, Пеонидин, Дельфинидин, Петунидин, Мальвидин В антоцианах остатки сахара присоединяются к атому углерода в положении 3 или 3 и 5. Наиболее часто – это глюкоза, намного реже – арабиноза, рамноза, галактоза.

Некоторые антоцианидины прочно соединяются с ароматическими и алифатическими кислотами, образуя ацилированные пигменты. Кислота обычно присоединяется к шестому атому углерода. Цвет антоцианов зависит также от характера металла, образующего с ними в растениях комплекс:

с Mo – фиолетовая окраска

с Fe – синяя

с Ni и Cu – белая,

с Ca – пурпурная.

На окраску антоцианов влияет pH среды. Это обусловлено тем, что в зависимости от величины pH эти вещества образуют псевдооснования или хиноидные формы. Так, в кислой среде цианидин имеет красный цвет. С ослаблением кислотности образуется псевдооснование. В нейтральной или щелочной среде окраска переходит в голубую – форма с хиноидной структурой. В сильнощелочной среде образуются феноляты зеленого цвета. Для антоцианов характерна легкая способность полимеризоваться. Этот процесс может проходить в отсутствие кислорода, хотя и ускоряется им. В результате меняется окраска – полимеры антоцианов имеют бурый цвет. Механизм образования полимеров и их строение полностью еще не выяснены. Антоцианы подвергаются конденсации с другими фенольными соединениями. Антоцианы обладают Р-витаминным действием, а также сильным бактерицидным эффектом.

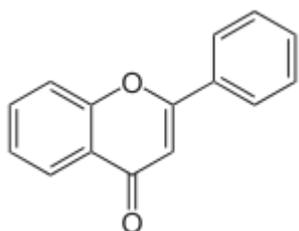
Флавонолы. Эти соединения окрашены в желтый цвет; дают два максимума поглощения света в ультрафиолете – при 250 – 270 и 340 – 380 нм. Эти вещества образуют многочисленные гликозиды чаще всего производных следующих агликонов: Кемпферола, кверцетина (кверцетола), мирицетина (мирицетола).



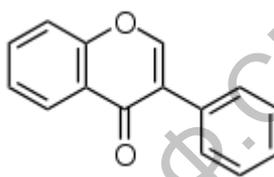
Остаток сахара обычно присоединяется к атому углерода в положении 3 или 3 и 7 (гигликозиды). Из сахаров наиболее часто встречается глюкоза, рамноза, рутиноза (дисахарид). Характерной особенностью флавонолов является образование полигидроксилированных и полиметоксилированных соединений. Флавонолы плохо растворимы в воде, хорошо в спирте. Они обладают сравнительно слабым Р-витаминным и бактерицидным действием. Рутин – 3-рамноглюкозид кверцетина встречается в растениях особенно часто.

Он широко используется в медицине как капилляроукрепляющее средство (хотя и уступает по активности катехинам).

Флавоны. Эти соединения тоже окрашены в светло-желтый цвет, имеют два максимума поглощения – при 240-270 и 320-350 нм. Растворяются в воде, спирте, разбавленных кислотах и щелочах, стабильны на воздухе. В растениях встречаются в виде как агликанов, так и гликозидов, чаще с присоединением сахара у атома углерода в положении 5 или 7. Наиболее распространенные агликоны – апигени (в петрушке, цветках хризантемы), лютеолин, трицин (пшеница, рис, люцерна. Флаваноны – бесцветные кристаллические вещества, особенно часто встречающиеся в плодах цитрусовых. В тканях растений обычно присутствует в виде гликозидов 3 агликона: нарингенина, эриодиктиола, гесперетина.



Флаванон



Изофлаванон



Флавоны

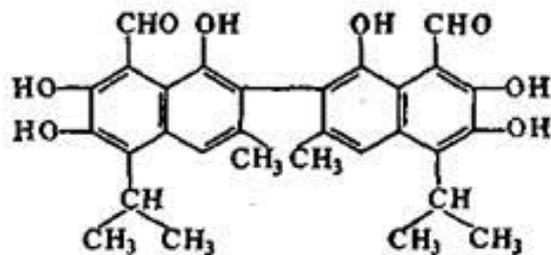
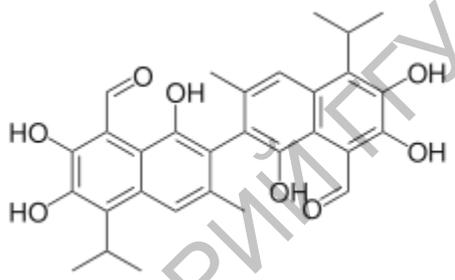
Общая формула

В кожуре грейпфрута содержится 7-рамногликозид нарингенина – нарингин, а в кожуре апельсина и мандарина – 7-рамногликозид гесперетина – гесперидин. Горечь флаваноновым гликозидам придает сахарный остаток неогесперидоза (2-0- L- рамнозил – D-глюкопираноза). Лейкоантоцианидины (флаван – 3,4-диола, лейкоантоцианидола). Эти соединения содержат 3 асимметричных атома углерода (C2, C3, C4) и каждый из них может быть представлен восемью изомерами.

Эти вещества, как и катехины, не обладают гликозилированием. Они являются аморфными веществами, растворимы в воде, этаноле, ацетоне. В кислой среде и при аэрации переходят в антоцианидины. Подобная реакция усиливает окраску вин. Им отводится важная роль в образовании окраски у белых столовых вин (коричневой). Они легко образуют олиго- и полимерные формы.



Лейкоантоцианидины также участвуют в формировании вкуса вин, пива. Избыточное их количество придает напиткам излишнюю горечь и грубость. Конденсированные формы обуславливают характерный для красных вин вяжущий привкус. Глубокая полимеризация лейкоантоцианидинов приводит к выделению в осадок образующихся продуктов и помутнению вин. К собственно флавоноидным соединениям примыкают халконы, которые можно рассматривать как флавоноиды с раскрытым пирановым кольцом. В кислой среде халконы превращаются в флаваноны. К этой же подгруппе фенольных соединений относятся ауруны. Флавоноиды, оксикоричные и оксибензойные кислоты распространены в растениях повсеместно. Наряду с этим известны фенольные соединения, встречающиеся лишь в определенных видах или семействах растений, например госсипол, содержащийся в корнях и семенах хлопчатника. Он очень токсичен. В настоящее время выведены сорта хлопчатника не содержащие госсипола.



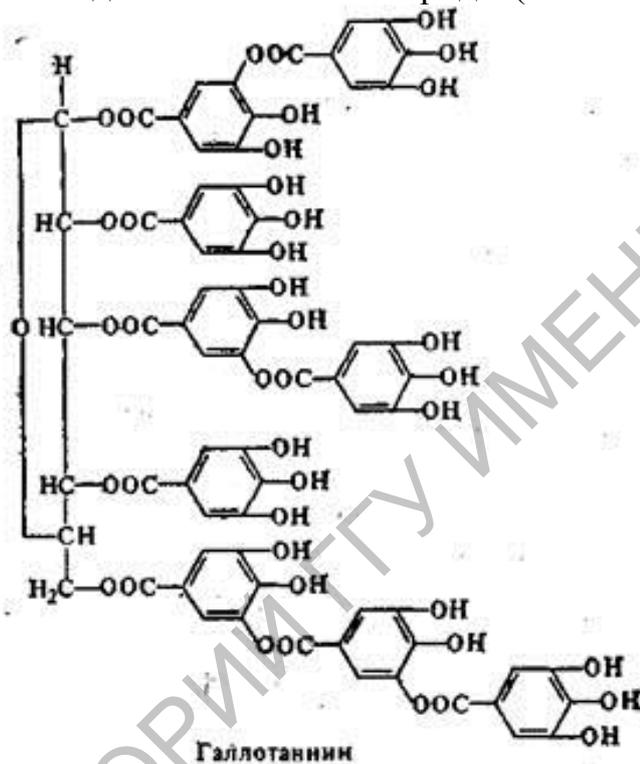
ГОССИПОЛ

Помимо мономерных фенольных соединений в растениях, в том числе ячмене содержатся и **полимеры фенольной природы**: дубильные вещества, лигнин и меланины. Сюда же иногда относят и гуминовые кислоты, образующиеся в почве при гумификации растительных остатков.

Дубильные вещества – группа растительных полифенолов, способных “дубить” не выделанную шкуру, превращая ее в кожу. Эта способность дубильных веществ основана на их взаимодействии с белком – коллагеном. Термином “дубильные вещества” пользуются также в технической биохимии и пищевой промышленности – к ним относятся все вещества полифенольной природы, обладающие вяжущим вкусом. Хотя дубильными свойствами обладают только соединения, имеющие м.массу 1000-5000 ед. По существующей классификации природные дубильные вещества делятся на две большие группы: конденсированные и гидролизуемые.

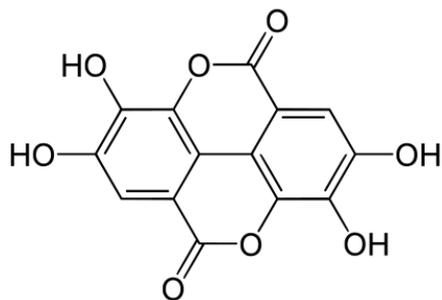
Конденсированные дубильные вещества в большей части являются полимерами катехинов или лейкоантоцианов, либо их сополимерами. В настоящее время нет единого мнения о химизме этого процесса. Источниками конденсированных дубильных веществ являются кора ивы, сосны, ели, лиственницы, древесина некоторых видов акации, каштана и дуба.

Гидролизуемые дубильные вещества при обработке разбавленными кислотами распадаются с образованием более простых соединений. Это их резко отличает от конденсированных дубильных веществ, которые под влиянием кислот еще более уплотняются и образуют нерастворимые аморфные соединения. В зависимости от строения образующихся при гидролизе первичных фенольных соединений различают галловые и эллаговые гидролизуемые дубильные вещества. Нефенольным компонентом в обеих группах всегда бывают моносахариды (обычно глюкоза).



Галловые дубильные вещества иногда называют галлотанинами. Это сложные эфиры галловой или дигалловой кислоты с глюкозой. Причем к молекуле глюкозы может присоединяться разное количество (до 5) молекул галловой (или дигалловой кислот).

Эллаговые дубильные вещества или эллаготанины, при гидролизе отщепляют в качестве фенольных остатков эллаговую кислоту. Эллаготанины содержатся в коре граната, кожуре незрелых грецких орехов, древесине эвкалипта.



Эллаговая кислота

В качестве сахаристого остатка в эллаговых дубильных веществах также чаще всего встречается глюкоза. При ферментативном окислении дубильные вещества превращаются в коричневые и красные вещества – флобафены, которые нерастворимы в холодной воде, но растворяются в горячей, окрашивая настои и отвары в красно-бурые тона.

Лигнин – содержится в одревесневших растительных тканях наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой. Лигнин (от лат. *lignum* — дерево, древесина) — вещество, характеризующее одревесневшие стенки растительных клеток. Это аморфное вещество, 5...10% которого растворяется в органических растворителях. С химической точки зрения лигнин является ароматической частью древесины. Древесина лиственных пород содержит 18-24 % лигнина, хвойных — 27-30 %. Лигнин в отличие от углеводов не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения. Именно поэтому невозможно написать его структурную формулу. В то же время известно, из каких структурных единиц он состоит и какими типами связей эти единицы объединены в макромолекулу. Лигнин инкрустирует целлюлозные фибриллы и тем самым участвует в создании опорных элементов растительных тканей. Характер связи между лигнином и углеродными компонентами древесины еще не установлен. По своей химической природе лигнин – трехмерный полимер фенольной природы. При окислении нитробензола в щелочной среде лигнин расщепляется с образованием ароматических альдегидов: ванилина, сиреневого альдегида и *p*-оксибензальдегида.

Меланины – фенольные полимеры, строение которых до конца не выяснено. Они окрашены в черный или коричнево-черный цвет. При щелочном расщеплении меланины образуют пирокатехин, протокатеховую кислоты наряду с небольшим количеством 5,6 диоксииндола. Меланины животных тканей построены в основном из индольных соединений.

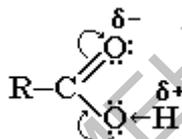
Тема 7: Карбоновые кислоты и их производные

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений
2. Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы
3. Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных
4. Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная.
5. Ненасыщенные кислоты: малеиновая, фумаровая, олеиновая, линолевая и линоленовая. Биологическая роль.

1. Общая характеристика и классификация карбоксильных соединений

Карбоксильные соединения или карбоновые кислоты - органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп – COOH, связанных с углеводородным радикалом.

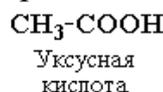
Карбоксильная группа содержит две функциональные группы: карбонил $>C=O$ и гидроксил $-OH$, непосредственно связанные друг с другом:



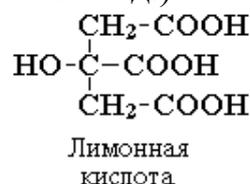
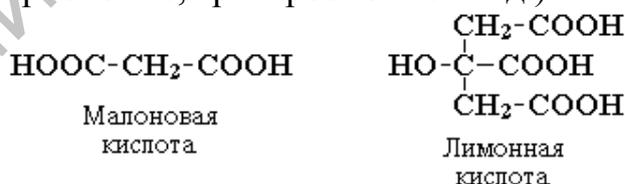
Карбоновые кислоты классифицируют:

I. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

- одноосновные (монокарбоновые) Например:



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).



II. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

- предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);
- непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$);
- ароматические ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$).

III. Карбоновые кислоты могут включать и другие функциональные группы:
—OH (оксикислоты); —NH₂ (аминокислоты) и т.д.

2 Общая характеристика одноосновных карбоновых кислот: номенклатура, изомерия, электронное строение карбоксильной группы

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу

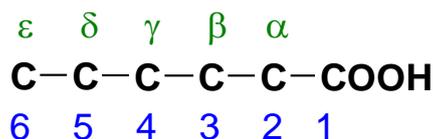


Простейшая карбоновая кислота муравьиная (родоначальник гомологического ряда) не содержит радикала.

Формула	Тривиальное название	Название по ИЮПАК
HCOOH	Муравьиная кислота	Метановая кислота
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	Этановая кислота
C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая кислота	Пропановая кислота
C ₃ H ₇ COOH	Масляная кислота	Бутановая кислота
C ₄ H ₉ COOH	Валериановая кислота	Пентановая кислота
C ₅ H ₁₁ COOH	Капроновая кислота	Гексановая кислота
C ₆ H ₁₃ COOH	Энантовая кислота	Гептановая кислота
C ₇ H ₁₅ COOH	Каприловая кислота	Октановая кислота
C ₈ H ₁₇ COOH	Пеларгоновая кислота	Нонановая кислота
C ₉ H ₁₉ COOH	Каприновая кислота	Декановая кислота
C ₁₀ H ₂₁ COOH	Ундециловая кислота	Ундекановая кислота
....
C ₁₅ H ₃₁ COOH	Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота
C ₁₇ H ₃₅ COOH	Стеариновая кислота	Октадекановая кислота

Номенклатура

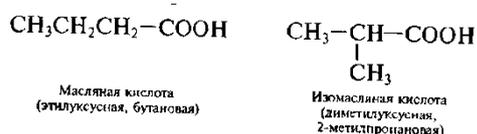
- **Тривиальные** названия карбоновых кислот часто указывают на источник их обнаружения или выделения.
- **Систематическое** название карбоновой кислоты строится обычным образом: за основу выбирают самую длинную цепь, содержащую карбоксильную группу, и к названию соответствующего углеводорода добавляют окончание *-овая* и слово *кислота*. Карбоксильный углерод получает первый номер.
- В **рациональной** номенклатуре атомы цепи обозначают букв греческого алфавита (α, β, γ и т.д.), начиная с ближайшего к карбоксильному углероду атома цепи:



В рациональной номенклатуре простейшие карбоновые кислоты называют как замещенные уксусной кислоты. Общеприняты названия изомаляной кислоты – диметилуксусная, 2,2-диметилпропановой – триметилуксусная и т.д.

Изомерия

- **Структурная изомерия** - изомерия скелета в углеводородном радикале (начиная с C₄), у бутановой кислоты – 2 изомера:



• **Межклассовая изомерия**, начиная с C_2 . Например, формуле $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ соответствуют 3 изомера, относящиеся к различным классам органических соединений

CH_3-COOH **уксусная кислота**;

$\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$ **метилформиат (метиловый эфир муравьиной кислоты)**;

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COH}$ **гидроксиэтаналь (гидроксиуксусный альдегид)**;

$\text{HO}-\text{CHO}-\text{CH}_2$ **гидроксиэтиленоксид**.

Масляной кислоте ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) изомерны метиловый эфир пропановой кислоты ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$) и этиловый эфир уксусной кислоты ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

В карбоновых кислотах следует различать кислотный радикал и кислотный остаток. Остатки кислот, образованные отнятием гидроксильной группы карбоксила, общего строения $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ называют кислотными или ацильным (от латинского слова *acidum* – кислота) остатками (**ацилами**). Названия их производят из корня латинского тривиального названия кислоты и окончания – ил. Так, остаток муравьиной кислоты (лат. *acidum formicicum*) называется формилом, уксусной (*acidum aceticum*) – ацетилом и т.д. Ниже сопоставлены важнейшие кислоты с формулами и названиями их остатков – ацилов:

Кислота	Остаток	Кислота	Остаток
$\text{H}-\text{COOH}$ муравьиная	$\text{H}-\text{CO}-$ формил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$ бутирил
CH_3-COOH уксусная	$\text{CH}_3-\text{CO}-$ ацетил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$ изомасляная	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-$ изобутирил
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COOH}$ пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-$ пропионил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$ валерил

Карбоновые кислоты образуют разнообразные производные (сложные эфиры, ангидриды, амиды и др.), которые участвуют во многих важных реакциях. Ацильный радикал $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ может быть связан с остатками

спирта (сложный эфир),

аммиака (амид),

карбоновой кислоты (ангидрид),

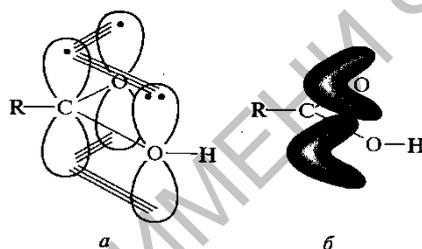
атомом галогена (галогенангидрид).

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда – подвижные жидкости с острым запахом, смешиваются с водой в любых отношениях. Начиная с масляной – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде. Высшие кислоты – твёрдые вещества без запаха, в воде практически не

Температуры кипения жирных кислот нормального строения закономерно возрастают по мере увеличения числа углеродных атомов. Установлено, что молекулы кислот ассоциированы подобно тому, как ассоциированы молекулы воды или спиртов. Низшие кислоты хорошо перегоняются с водяным паром, поэтому их обычно называют летучими жирными кислотами.

Температуры плавления одноосновных кислот по мере увеличения в их молекулах числа углеродных атомов в общем также возрастают; но при этом наблюдается следующая закономерность: кислоты с нормальной цепью, имеющие четное число углеродных атомов, плавятся обычно при более высокой температуре, чем предыдущий и последующий члены гомологического ряда, имеющие нечетное число углеродных атомов.

Электронное строение карбоксильной группы. Все характерные черты химического поведения карбоновых кислот связаны с особенностями строения карбоксильной группы. Атомы карбоксильной группы (карбоксильный углерод и оба кислородных атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, угол между связями близок к 120° и карбоксильная группа имеет плоское строение:



А – сопряжение в карбоксильной группе;

Б – форма общего π -электронного облака

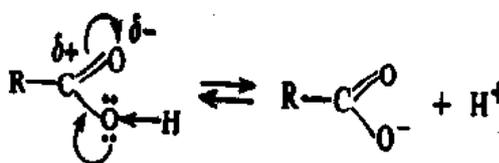
Рис. Электронное строение карбоксильной группы

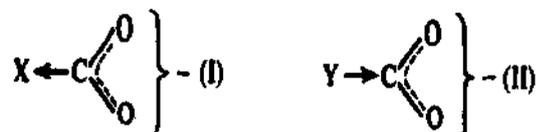
p-орбиталь неподеленной пары O и две p-орбитали π -связи (C=O) располагаясь параллельно, перекрываются и образуют общее π -электронное облако, охватывающее атома, т.е. действует эффект p, π -сопряжения, изменяющий характер гидроксильной и карбонильной группы.

В этом общем π -электронном облаке электронная плотность перераспределена в направлении от гидроксильного O к карбонильному (+M). Значит O-H более полярна, чем у спиртов.

В то же время смещение электронной плотности существенным образом понижает величину частично положительного заряда карбоксильного C (по сравнению с альдегидами и кетонами).

-I_{COOH}, поэтому подвижность альфа-атома водорода.

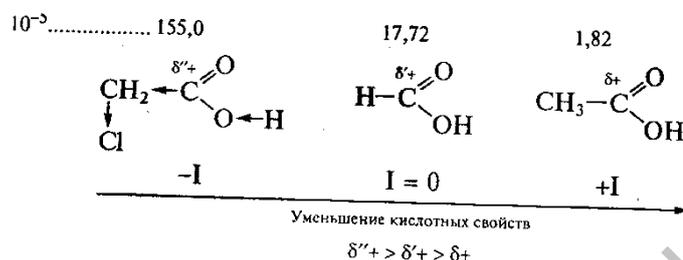




(X стабилизирует анион)

(Y дестабилизирует анион)

Разные карбоновые кислоты отличаются своими кислотными свойствами благодаря индуктивному влиянию радикала, связанного с карбоксильной группой:

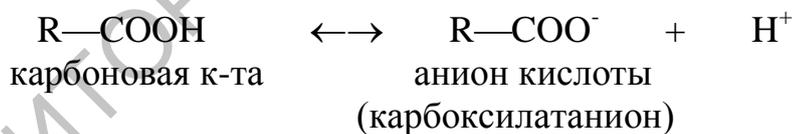


3 Химические свойства одноосновных карбоновых кислот и их производных

Химические свойства карбоновых кислот определяются свойствами карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала, а также их взаимным влиянием. Мы рассмотрим реакции кислот: а) обусловленные подвижностью атома водорода в карбоксиле; б) основанные на способности гидроксильной группы карбоксила замещаться различными атомами или группами и в) реакции за счет связанного с карбоксилем углеводородного остатка.

А) Подвижность водорода карбоксильной группы (диссоциация карбоновых кислот)

Подобно неорганическим кислотам карбоновые кислоты в водных растворах диссоциируют, образуя катионы водорода и анионы кислот (карбоксилатанионы):

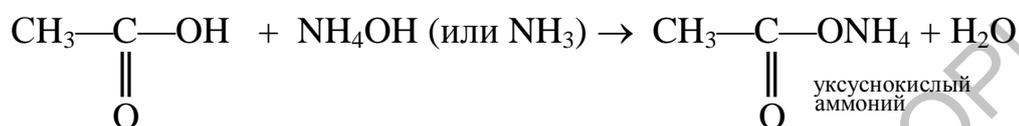
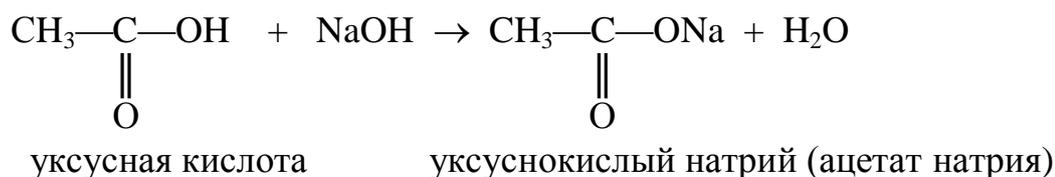


Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток, имеют кислый вкус, т.е. являются электролитами и проявляют кислотные свойства. Склонность карбоновых кислот к диссоциации обусловлена подвижностью водорода гидроксильной группы карбоксила. Константы диссоциации карбоновых кислот значительно больше констант диссоциации спиртов и достигают порядка 10^{-4} - 10^{-5} .

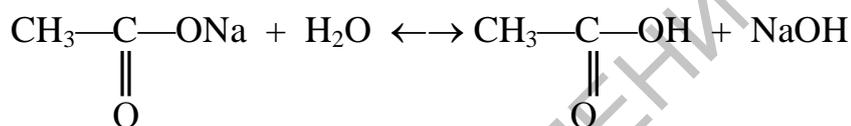
По сравнению с большинством неорганических кислот насыщенные карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. Как мы увидим дальше, введение в радикал кислоты некоторых атомов или групп атомов может значительно повысить способность органических кислот к диссоциации.

Образование солей

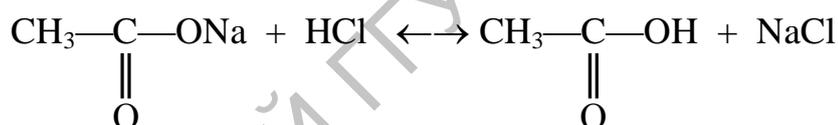
При взаимодействии с основаниями (реакция нейтрализации), с окислами или с активными металлами водород карбоксильной группы кислоты замещается на металл и образуются соли карбоновых кислот. Например:



Соли карбоновых кислот и щелочных металлов как соли, образованные слабыми кислотами, сильно подвергаются гидролизу и в водных растворах имеют щелочную реакцию:

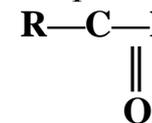


Более сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:



В) Реакции замещения гидроксила в карбоксиле (образование функциональных производных карбоновых кислот)

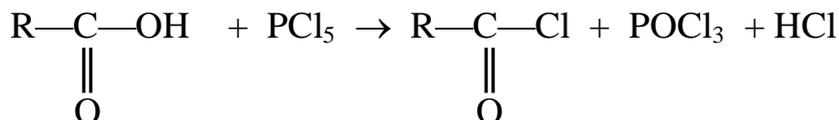
Гидроксильная группа в карбоксиле кислот может быть замещена различными атомами или группами (X); образующиеся при этом вещества обычно называют функциональными производными карбоновых кислот; строение их может быть представлено общей формулой



Мы кратко рассмотрим образование и свойства таких производных кислот, или галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

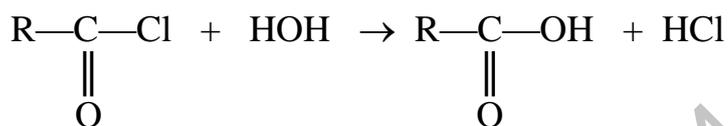
Образование галогенангидридов и их свойства

Гидроксил карбоксильной группы может быть замещен галогеном; при этом образуются галогенангидриды карбоновых кислот. Наиболее часто применяются хлорангидриды; они образуются, например, при действии на кислоты пятихлористого фосфора PCl_5 :



В галогенангидридах галоген соединен с радикалом кислоты – ацилом, поэтому их иначе называют галогенацилами или ацилгалогенидами. В частности, хлорангидрид уксусной кислоты называется хлористым ацетилом или ацетилхлоридом. Он представляет собой бесцветную дымящую на воздухе жидкость с $T_{\text{кип.}} 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1.105$

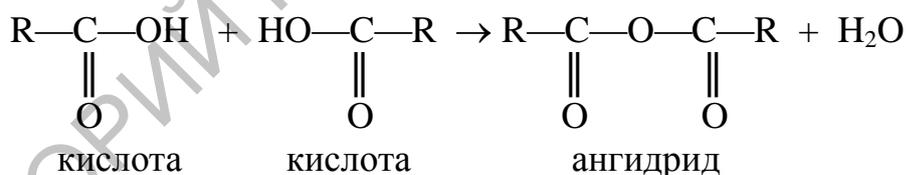
Галогенангидриды – очень реакционноспособные вещества; их применяют для разнообразных синтезов, при которых галоген обменивается на различные группы и образуются другие производные кислот. При действии воды происходит гидролиз галогенангидридов и они разлагаются, образуя карбоновую кислоту и галогеноводород:



С хлорангидридами низших кислот реакция протекает уже на холоду, обычно бурно, с выделением тепла.

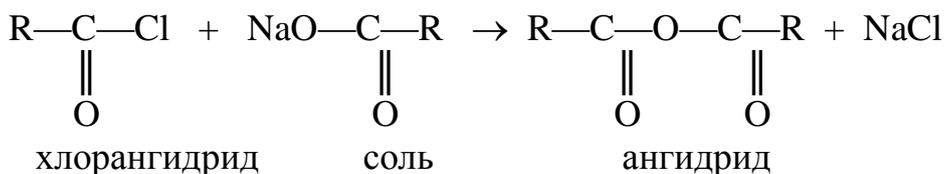
Образование ангидридов и их свойства

При отщеплении молекулы воды от двух молекул кислоты образуются *ангидриды карбоновых кислот*. Реакция протекает под влиянием катализатора, над которым пропускают пары кислот, и может быть в общем виде представлена схемой:

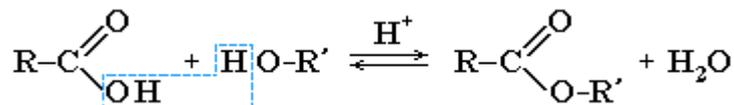


Как видно из общей формулы, ангидриды представляют собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных остатков (ацилов).

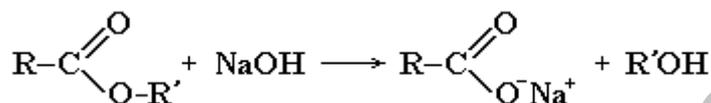
Ангидриды получают также действием галогенангидрида кислоты на соль той же кислоты:



Большое практическое значение имеет ангидрид уксусной кислоты, или уксусный ангидрид (ацетангидрид). Он может быть получен из хлористого ацетила и ацетата натрия:

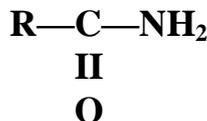


Данная реакция обратима. Обратный процесс - расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта - называют **гидролизом сложного эфира**. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо (т.к. образующийся отрицательно заряженный карбоксилат-анион RCOO^- не вступает в реакцию с нуклеофильным реагентом - спиртом). Эта реакция называется **омылением** сложного эфира

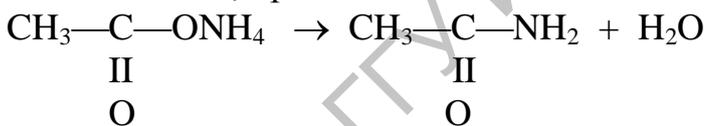


Образование амидов и их свойства

Амидами называют производные карбоновых кислот, образующиеся в результате замещения гидроксила в карбоксиле кислоты на одновалентный остаток аммиака – аминогруппу $-\text{NH}_2$. Общая формула амидов:

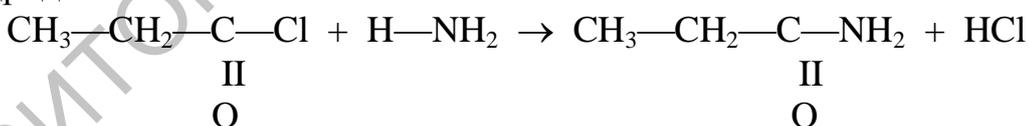


Амиды могут быть получены нагреванием сухих аммониевых солей карбоновых кислот; при этом выделяется вода и образуется амид:



уксусноокислый аммоний амид уксусной кислоты
(ацетат аммония) (ацетамид)

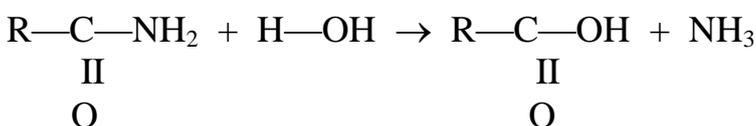
Другой способ заключается в действии аммиака на галогенангидриды и ангидриды кислот:



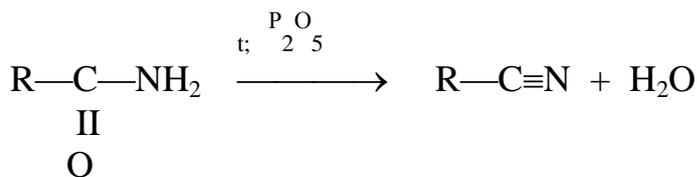
хлорангидрид аммиак амид пропионовой кислоты
пропионовой кислоты (пропионамид)

Только амид муравьиной кислоты (формамид) HCONH_2 – жидкость, остальные амиды – твердые вещества.

Амиды легко гидролизуются при нагревании с водой, особенно в присутствии минеральных кислот или оснований; при этом образуется кислота и выделяется аммиак:



При нагревании амидов с P_2O_5 или с другими водоотнимающими средствами выделяется молекула воды и образуются нитрилы кислот – соединения, содержащие в молекулах вместо карбоксильной группы остаток синильной кислоты $H-C\equiv N$ – так называемую нитрильную группу - $-C\equiv N$:

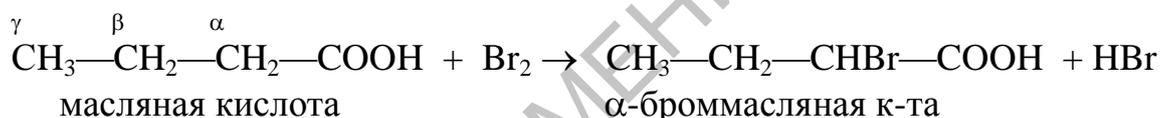


Нитрилы при гидролизе образуют соответствующие им по числу углеродных атомов карбоновые кислоты и имеют большое значение для их синтеза.

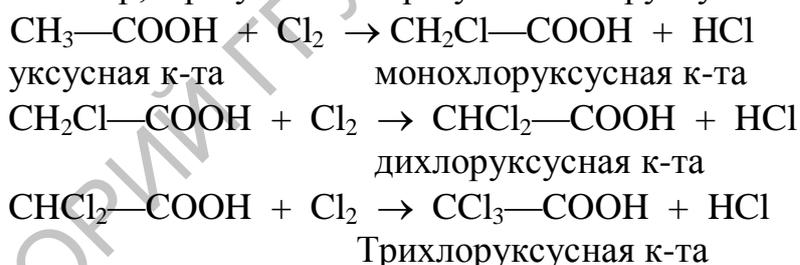
В) Реакции за счет углеводородного радикала

Галогенирование карбоновых кислот

Галогены могут замещать водород в углеводородных радикалах кислот, образуя галогенкарбоновые кислоты; при этом под влиянием карбоксильной группы наиболее легко замещаются атомы водорода в α -положении к этой группе, т.е. при соседнем с карбоксилем углеродном атоме:



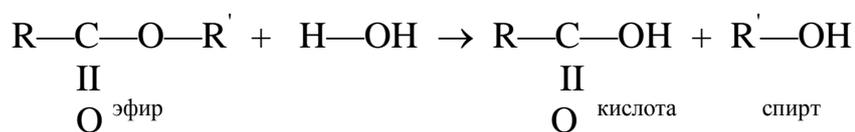
Возможно и более глубокое замещение водорода. Так, при действии хлора на уксусную кислоту все атомы водорода метильной группы постепенно замещаются на хлор; в результате образуются хлоруксусные кислоты:



Моноклоруксусная кислота ($T_{пл.} 61,5 \text{ }^\circ\text{C}$) и трихлоруксусная кислота ($T_{пл.} 59 \text{ }^\circ\text{C}$) – кристаллические вещества; дихлоруксусная кислота – жидкость ($T_{кип.} 194 \text{ }^\circ\text{C}$).

Галогенпроизводные кислоты дают все характерные для карбоксильной группы реакции, но в результате влияния, оказываемого на эту группу галогеном, они являются во много раз более сильными кислотами и приближаются в этом отношении к сильным неорганическим кислотам ($K_{дисс.} = 1,4 \cdot 10^{-3}$, $3,32 \cdot 10^{-2}$ и $2,0 \cdot 10^{-1}$ для моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, соответственно).

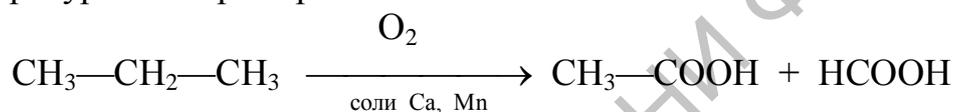
Способы получения и практическое использование одноосновных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты часто встречаются среди природных продуктов как в свободном, так и особенно в виде сложных эфиров. При гидролизе последних образуется кислота и спирт:



В частности, таким путем получают высшие одноосновные кислоты при гидролизе жиров. Большое значение имеют синтетические способы получения кислот.

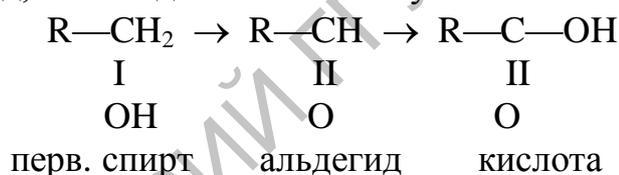
Окисление углеводов

Непредельные углеводороды могут легко окисляться с распадом молекулы по месту двойной связи; в качестве продуктов окисления получают и кислоты. Предельные углеводороды окисляются также с распадом молекулы, но значительно труднее, причем разрыв углеродной цепи может происходить в ее различных местах; поэтому в результате образуются сложные смеси карбоновых кислот. В настоящее время разработано каталитическое окисление предельных углеводородов кислородом воздуха при умеренных температурах. Например:



Окисление первичных спиртов и альдегидов

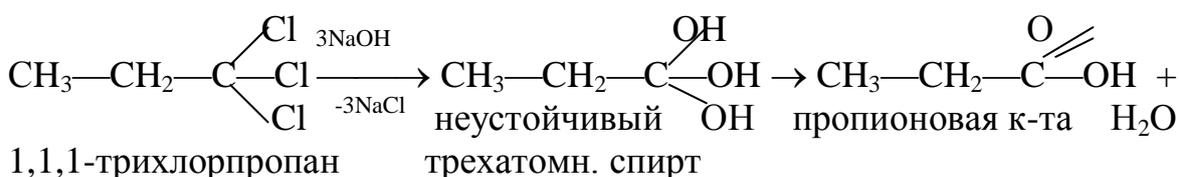
Первичные спирты и альдегиды гладко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов; при этом спирт окисляется в альдегид, а последний – в кислоту:



Можно использовать альдегиды, получаемые методом оксосинтеза. Таким образом, сырьем для получения кислот могут служить этиленовые углеводороды и окись углерода.

Гидролиз тригалогенпроизводных

При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, у которых три атома галогена находятся при одном и том же атоме углерода, получают карбоновые кислоты.



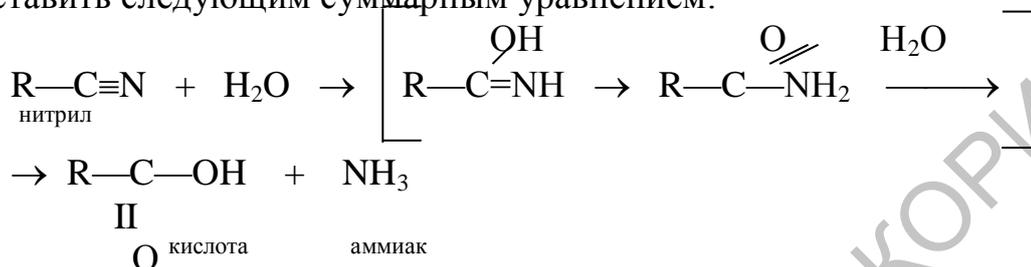
Промежуточно образуется трехатомный спирт с тремя гидроксилами при одном углероде; такие спирты сразу же выделяют воду, превращаясь в кислоту.

Гидролиз нитрилов

При действии солей синильной (цианистоводородной) кислоты на галогенпроизводные углеводородов образуются нитрилы кислот:



Нитрилы гидролизуются до карбоновых кислот. Эту реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:



При нитрильном синтезе получаются кислоты, содержащие на один углеродный атом больше, чем исходные галогенпроизводные, т.е. достигается наращивание углеродной цепи. Так, например, из хлорэтан может быть получена пропионовая кислота:

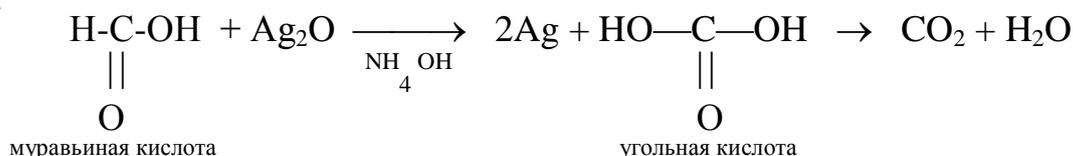


Отдельные представители предельных одноосных кислот

Муравьиная кислота Н-СООН.

Безводная муравьиная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Технический продукт представляет собой нераздельно кипящую смесь с водой ($T_{\text{кип.}} 107,3^\circ\text{C}$), содержащую 77,5 % кислоты.

Как уже указано, муравьиная кислота в отличие от других кислот содержит в соединении с карбоксилем не углеводородный радикал, а водород, и из ее формулы видно, что в ней имеется как бы альдегидная группа $>C=O$, соединенная с гидроксилом. Поэтому, подобно альдегидам муравьиная кислота является сильным восстановителем и окисляется до угольной кислоты, разлагающейся с образованием CO_2 и H_2O . В частности, она восстанавливает окись серебра (реакция серебряного зеркала):

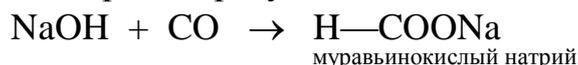


Под действием серной кислоты при нагревании муравьиная кислота разлагается, образуя окись углерода и воды:

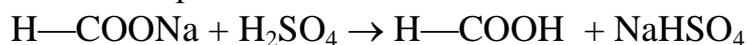


В природе свободная муравьиная кислота встречается в выделениях муравьев, в соке крапивы, в поте животных.

В промышленности муравьиную кислоту получают, пропуская окись углерода через нагретую щелочь:



Из образовавшейся соли муравьиную кислоту выделяют действием разбавленной серной кислоты:



Применяют муравьиную кислоту при крашении тканей, в качестве восстановителя, в различных органических синтезах.

Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Безводная уксусная кислота – бесцветная жидкость с характерным острым запахом, ее иначе называют ледяной уксусной кислотой, т.к. она замерзает уже около $+16^\circ\text{C}$, образуя кристаллическую массу, напоминающую лед. Обычная крепкая уксусная кислота (уксусная эссенция) содержит 70-80 % кислоты.

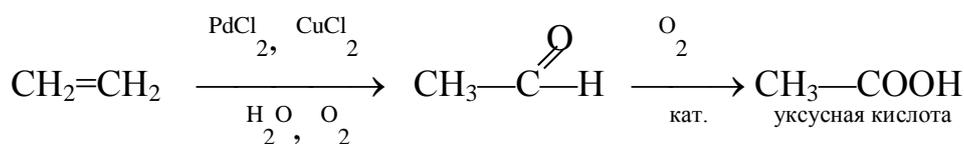
Уксусная кислота – одно из наиболее давно известных органических веществ, в древности ее получали в виде уксуса при скисании вина. Она широко распространена в природе, содержится в выделениях животных, в растительных организмах, образуется в результате процессов брожения и гниения в кислом молоке, в сыре, при прогаркании масла и т.п. В промышленности уксусную кислоту получают следующими способами:

Из ацетилена (синтетическая уксусная кислота). Путем гидратации ацетилена по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, последний каталитически окисляют кислородом воздуха в уксусную кислоту. Схема процесса:



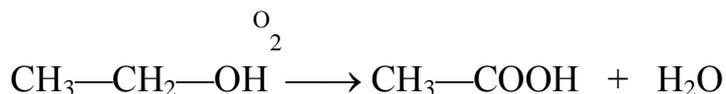
Исходным сырьем для получения уксусной кислоты по этому способу фактически является уголь (C) и известь (CaO), т.к. из них в электрических печах получают карбид кальция (CaC₂), а из последнего действием воды – необходимый для синтеза уксусной кислоты ацетилен. Этим способом в настоящее время получают основное количество уксусной кислоты.

Из этилена (синтетическая уксусная кислота).



Уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих этиловый спирт (биохимическая уксусная кислота). Под влиянием бактерий *Micoderma aceti* («уксусного грибка»), зародыши которых в изобилии имеются в воздухе,

этиловый спирт в разбавленном водном растворе (до 10%) окисляется кислородом воздуха в уксусную кислоту по следующему суммарному уравнению:



Этот процесс называется уксуснокислым брожением, он происходит при участии вырабатываемого «уксусным грибом» энзима и протекает сложным путем, через ряд промежуточных стадий. Обычно берут вино или пиво, которые при стоянии на воздухе, в результате окисления имеющегося в них спирта, постепенно «скисают» и превращаются в натуральный уксус. Последний содержит 5-8 % уксусной кислоты и в таком виде его употребляют в пищу, а также для приготовления маринадов (консервированных овощей, грибов, рыбы и т.п.). Путем дробной перегонки из уксуса можно получать уксусную эссенцию. Этим способом в настоящее время получают сравнительно небольшое количество уксусной кислоты.

Сухой перегонкой дерева (лесохимическая уксусная кислота). При сухой перегонке дерева одним из продуктов является водный слой, содержащий до 10 % уксусной кислоты. Его нейтрализуют известью, при этом образуется кальциевая соль уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (древесный порошок), которую обрабатывают рассчитанным количеством серной кислоты, таким образом, выделяют концентрированную уксусную кислоту.

Окисление углеводородов нефти. Этот способ весьма перспективен и в последние годы приобретает все большее значение. Н.М. Эммануэлем предложен и разработан процесс прямого окисления бутана кислородом воздуха при 145 °С и 50 атм. по схеме:



Выход уксусной кислоты достигает 80 %, побочный продукт — метилэтилкетон. В качестве исходного можно использовать бутан из попутного нефтяного газа.

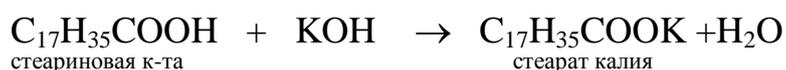
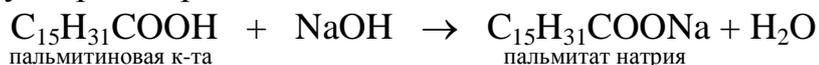
Уксусная кислота широко применяется в пищевой и химической промышленности, в производстве лекарственных веществ, для получения уксусного ангидрида и т.п. Уксусный ангидрид в свою очередь применяется в производстве пластических масс, искусственного шелка и др.

Высшие жирные кислоты и их соли (мыла)

Важнейшими представителями высших предельных одноосновных кислот являются пальмитиновая ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) кислоты. Обе они имеют нормальную (неразветвленную) цепь углеродных атомов и представляют собой бесцветные твердые воскообразные вещества. Эфиры этих кислот с глицерином — основная составная часть различных, главным образом твердых, жиров и масел, пальмитиновая кислота в виде эфиров с высшими спиртами входит в состав пчелиного воска и т. н. спермацета (эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{—CO—}$

ОС₁₆Н₃₃), добываемого из головы морского животного кашалота. Путем гидролиза жиров, масел и воска высшие жирные кислоты могут быть получены в свободном виде. Твердая смесь стеариновой и пальмитиновой кислот, отделяемая путем отжима от жидких кислот, называется стеарином, последний применяют для изготовления свечей.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты, так же как и другие представители высших кислот, хорошо растворимы в органических растворителях (спирт, эфир и др.) и совершенно не растворимы в воде. Однако они растворяются в водных растворах щелочей (КОН, NaOH, Na₂CO₃ и др.), т.к. образуют растворимые в воде соли щелочных металлов. Например:

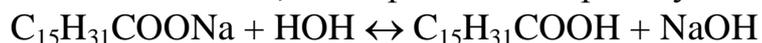


Соли щелочноземельных металлов (Ca, Ba и др.) не растворимы в воде, так же как соли тяжелых металлов (например, Pb).

Огромное значение в народном хозяйстве имеют натриевые и калиевые соли высших жирных кислот – *мыла*. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой: C₁₅H₃₁COONa (пальмитат натрия) и C₁₇H₃₅COONa (стеарат натрия). Калиевые мыла – жидкие.

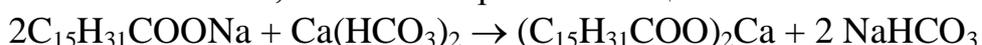
Получают мыла главным образом исходя из растительных и животных жиров (жировые мыла).

Моющая способность мыл связана с рядом сложных, вызываемых действием мыла, коллоидно-химических процессов. Главное заключается в том, что мыла являются ПАВами – они резко снижают поверхностное натяжение воды, вызывают смачивание частиц или поверхностей, обладающих водоотталкивающим действием, способствуют образованию устойчивой пены. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности мельчайших капелек жиров или твердых частичек, загрязняющих тот или иной предмет или материал, удерживают их во взвешенном состоянии, т.е. образуют устойчивые эмульсии или суспензии. В виде последних жиры и грязь выводятся с поверхности и из пор ткани или др. материалов и предметов. Кроме того, мыла, являясь солями слабых кислот и сильных оснований, подвергаются гидролизу. Например:



Поэтому растворы мыл имеют щелочную реакцию, что также способствует эмульгированию жиров.

В жесткой воде моющая способность мыл резко снижается, растворимые натриевые или калиевые соли высших жирных кислот вступают в обменную реакцию с имеющимися в жесткой воде растворимыми кислыми карбонатами щелочноземельных металлов, главным образом кальция:



Получающиеся при этом нерастворимые кальциевые соли высших жирных кислот образуют осадки.

Огромные количества мыл применяют в быту для гигиенических целей, для стирки и т.п., а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

4. Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также *дикарбоновыми* кислотами. Различают предельные и непредельные двухосновные кислоты; первые являются производными предельных углеводородов, вторые – непредельных и содержат в молекулах двойные или тройные связи между углеродными атомами.

Наибольший интерес представляют предельные двухосновные кислоты с неразветвленной цепью углеродных атомов.

Названия двухосновных кислот, так же как и одноосновных, производят от названий природных продуктов, в которых та или иная кислота была впервые обнаружена.

Гомологический ряд двухосновных предельных кислот возглавляет щавелевая кислота (табл.). Далее идет наращивание числа метиленовых звеньев, разделяющих две карбоксильные группы.

Таблица – Номенклатура дикарбоновых кислот предельного ряда

Щавелевая	HOOC - COOH	Этандиовая
Малоновая	HOOC-CH ₂ - COOH	Пропандиовая
Янтарная	HOOC-(CH ₂) ₂ - COOH	Бутандиовая
Глутаровая	HOOC-(CH ₂) ₃ - COOH	Пентандиовая
Адипиновая	HOOC-(CH ₂) ₄ - COOH	Гександиовая

По международной заместительной номенклатуре названия двухосновных кислот производят от названий углеводородов, имеющих такое же число углеродных атомов, как и цепь в молекуле кислоты, *включая углеродные атомы обеих карбоксильных групп*; к названию углеводорода добавляют окончание *-диовая* и слово *кислота*. Щавелевая кислота по заместительной номенклатуре – *этандиовая кислота*, малоновая – *пропандиовая*, янтарная – *бутандиовая*, глутаровая – *пентандиовая* и т. д. Эти названия мало употребительны и встречаются главным образом в справочной литературе.

Щавелевая кислота – единственная двухосновная кислота в которой две карбоксильные группы непосредственно соединены друг с другом (находятся рядом, т.е. в положении 1,2, или, иначе, α -положении). В углеродной цепи малоновой кислоты две карбоксильные группы уже разделены одним углеродным атомом (т.е. находятся в положении 1,3, или в β -положении друг к

другу) и т.д. Взаимное расположение карбоксильных групп существенно сказывается на ряде свойств двухосновных кислот.

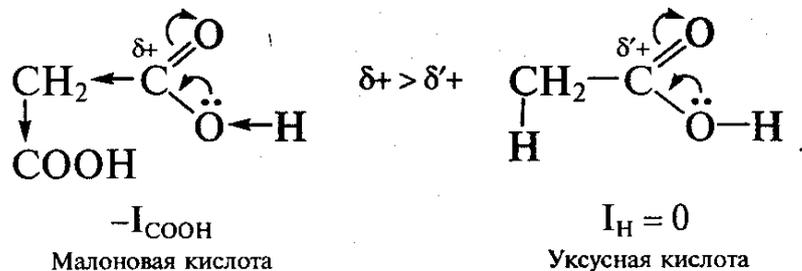
Свойства двухосновных кислот

Физические свойства. Дикарбоновые кислоты – твердые кристаллические вещества. Низшие кислоты заметно растворимы в воде и в незначительной степени растворяются в органических растворителях. Растворимость в воде у них выше, чем у монокарбоновых кислот с близкой молекулярной массой, благодаря большему числу полярных групп. Дикарбоновые кислоты образуют также больше межмолекулярных водородных связей, поэтому $T_{пл}$ у них выше, чем у монокарбоновых. Они не обладают неприятным запахом, характерным для низкомолекулярных одноосновных кислот, так как большее число водородных связей приводит к более низкому давлению пара.

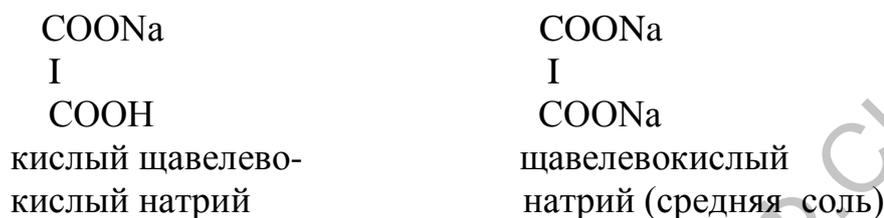
Химические свойства. По химическим свойствам двухосновные кислоты аналогичны одноосновным, но имеют ряд отличительных особенностей, обусловленных наличием в молекулах двух карбоксильных групп и их взаимным влиянием.

Кислотные свойства. У дикарбоновых кислот по сравнению предельными одноосновными кислотами повышены кислотные свойства. Причиной этой является не только дополнительная диссоциация по второй карбоксильной группе. На самом деле ионизация второго карбоксила протекает значительно труднее и вклад в кислотные свойства второй константы едва заметен. Электроноакцепторная группа, как известно, вызывает увеличение кислотных свойств карбоновых кислот, так как повышение δ^+ на карбоксильном атоме углерода способствует усилению мезомерного эффекта $p\pi$ -сопряжения, что, в свою очередь усиливает поляризацию связи O—H и облегчает ее диссоциацию. Этот эффект выражен тем больше, чем ближе друг к другу расположены карбоксильные группы.

Так щавелевая кислота весьма сильная кислота ($K_{дисс.} = 5,9 \cdot 10^{-2}$ (по первой ступени)), тогда как одноосновная уксусная кислота (тоже с двумя углеродными атомами) во много раз более слабая ($K = 1,76 \cdot 10^{-5}$). Диссоциация двухосновных кислот по второй ступени идет намного труднее, чем по первой (у щавелевой кислоты $K = 6,4 \cdot 10^{-5}$). Сила двухосновных кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп в углеродной цепи: чем они более удалены друг от друга, тем кислота слабее. Поэтому щавелевая кислота (с карбоксильными группами в α -положении) является наиболее сильной двухосновной кислотой. Поэтому токсичность щавелевой кислоты связана, прежде всего, с ее высокой кислотностью, величина которой приближается к таковой у минеральных кислот. Учитывая индуктивный характер влияния, понятно, что в гомологическом ряду дикарбоновых кислот кислотные свойства резко убывают по мере удаления карбоксильных групп друг от друга:



Двухосновные кислоты могут образовывать соли в результате замещения на металл либо в одной, либо в обеих карбоксильных группах и поэтому дают два ряда солей: кислые и средние соли. Например:



Функциональные производные двухосновных кислот.

Так же как и в одноосновных кислотах, гидроксил в карбоксильных группах двухосновных кислот может быть замещен различными атомами или группами. Такое замещение может произойти либо только в одной, либо в обеих карбоксильных группах, и поэтому существуют два ряда производных двухосновных кислот: *неполные* и *полные* галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и т.д. Например:



Отношение к нагреванию. Специфической особенностью дикарбоновых кислот является отношение к нагреванию. Продукты, получаемые в каждом случае, зависят от взаимного расположения двух карбоксильных групп.

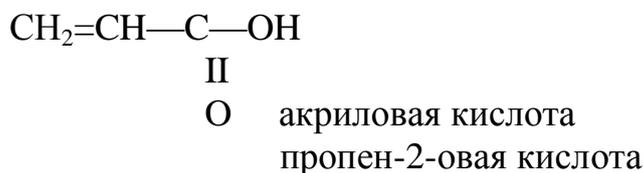
- **Щавелевая** и **малоновая** кислоты подвергаются декарбоксилированию при нагревании до температуры, близкой к плавлению: тесное соседство двух одноименно заряженных карбоксильных групп делает молекулу неустойчивой:

связями. Среди них особое место благодаря некоторым специфическим особенностям химического поведения занимают α,β -ненасыщенные кислоты. Этим они отличаются от непредельных карбоновых кислот с двойной связью, удаленной от карбоксильной группы на одно или более метиленовых звеньев, которые проявляют классические свойства алкенов и карбоновых кислот.

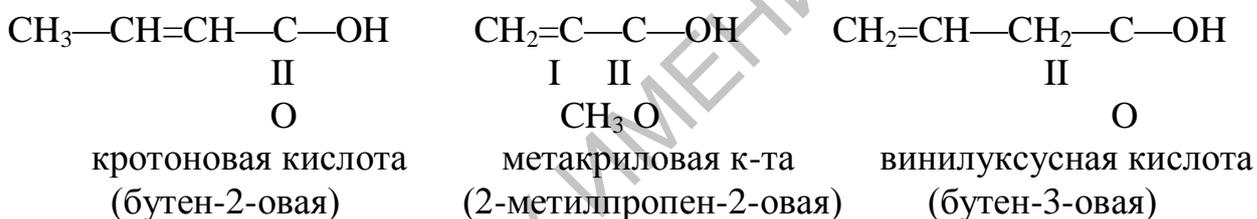
Номенклатура и изомерия

Для наименования непредельных кислот чаще всего применяют тривиальные названия.

Простейшей α,β -ненасыщенной монокарбоновой кислотой, содержащей двойную связь, является **акриловая кислота**:



Следующие за ней кислоты содержат четыре углеродных атома и существуют уже в виде трех изомеров:



В скобках даны названия кислот по международной заместительной номенклатуре. Эти названия производятся как прилагательные от заместительного названия непредельного углеводорода с таким же углеродным скелетом (цифрой 1 обозначается углерод карбоксильной группы).

Изомерия непредельных кислот обусловлена изомерией углеродного скелета (кротоновая и метакриловая кислоты) и изомерией положения двойной связи по отношению к карбоксилу (кротоновая и винилуксусная кислоты).

Непредельным кислотам с двойной связью, так же как и этиленовым углеводородам, свойственна еще и геометрическая, или *цис-транс* изомерия. *Цис*- и *транс*-изомеры могут иметь совершенно разные тривиальные названия (см. таблицу):

Таблица – Номенклатура ненасыщенных карбоновых кислот

Тривиальное название	Формула	Название по ИЮПАК
Акриловая	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	Пропеновая
Метакриловая	$\text{CH}_2 = \text{C}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	2-метилпропеновая
Кротоновая	<i>транс</i> - $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOH}$	<i>Транс</i> -бутен-2-овая

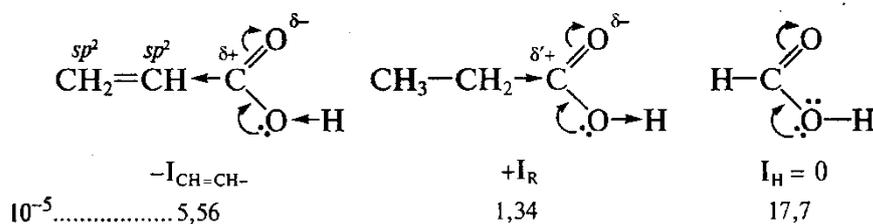
Изокроотоновая	<i>цис</i> - CH ₃ CH = CHCOOH	<i>Цис</i> -бутен-2-овая
Винилуксусная	CH ₂ = CH-CH ₂ -COOH	бутен-3-овая
....
Олеиновая	<i>цис</i> - CH ₃ (CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	
Элаидиновая	<i>транс</i> - CH ₃ (CH ₂) ₇ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	
Линолевая	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH = CHCH ₂ CH = CH(CH ₂) ₇ COOH	

Более 30% карбоновых кислот в липидном составе биологических мембран включают непредельные кислоты C₂₀—C₂₂. В живых организмах высшие ненасыщенные карбоновые кислоты существуют исключительно в виде *цис*-изомеров. Так, жидкая олеиновая кислота представляет собой *цис*-изомер и широко распространена вопреки энергетически более устойчивому *транс*-изомеру — элаидиновой кислоте.

Способы получения непредельных карбоновых кислот основаны на уже известных методах введения в молекулу карбоксильной группы или образования двойной связи в карбоновой кислоте. Так, можно получать соединения этого типа дегидрогалогенированием α-галогенокислот или дегидратацией оксикислот, а также оксинитрилов с последующим гидролизом нитрила до карбоновой кислоты и т. п.

Особенности химических свойств. Ненасыщенные кислоты содержат кратную связь и карбоксильную группу, поэтому в ряду этих соединений сохраняются все свойства, как карбоновых кислот, так и непредельных соединений, а также проявляется специфика, вызванная присутствием обеих функций в одной молекуле и их взаимным влиянием.

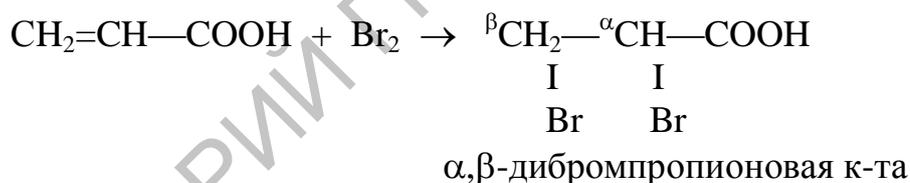
Кислотные свойства. У ненасыщенных карбоновых кислот кислотные свойства несколько повышены по сравнению с насыщенными. Особенно это касается αβ-ненасыщенных кислот. Причина повышения кислотных свойств ненасыщенных кислот состоит в присутствии слабого отрицательного индукционного эффекта ненасыщенного радикала. Этот эффект связан с повышенной электроотрицательностью атомов углерода кратных связей, которые находятся в состоянии *sp*²- или *sp*-гибридизации. В связи с этим возникает момент отрицательного индуктивного влияния, приводящий к увеличению частичного положительного заряда на карбоксильном атоме углерода. Это, в свою очередь, усиливает мезомерный эффект *p,π*-сопряжения в карбоксильной группе, увеличивает полярность связи O—H и облегчает отщепление протона.



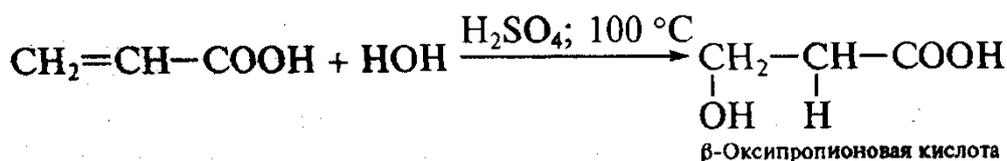
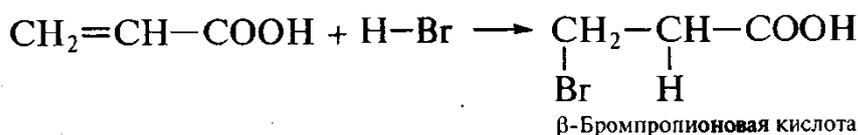
То, что повышение кислотных свойств ненасыщенных кислот — результат индуктивного влияния, показывает быстрое уменьшение констант ионизации по мере удаления винильного радикала от карбоксильной группы (индукционный эффект быстро затухает по цепи простых связей). Уже на расстоянии в два метиленовых звена кислотные свойства оказываются близки к таковым у уксусной кислоты (значение K_a для пентен-4-овой кислоты близко к уксусной - 2,11). Однако тот факт, что непредельная акриловая кислота оказывается заметно слабее муравьиной кислоты, показывает, что это влияние неабсолютное. Повышенная ЭО атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации в винильном радикале, лишь уменьшает общеизвестные электронодонорные свойства углеводородных радикалов:



Реакции присоединения. В реакциях электрофильного присоединения (присоединение галогенов, галогеноводородов, воды), реакционная способность непредельных кислот, особенно $\alpha\beta$ -ненасыщенных, понижена из-за электроноакцепторного действия карбоксильной группы (отрицательный индукционный эффект вызванный дефицитом электронов на карбоксильном углероде). Оттягивая электронную плотность на себя, карбоксильная группа обедняет электронами двойную связь, препятствуя тем самым взаимодействию π -электронного облака с электрофильным реагентом. Действительно, реакция бромирования, например, идет медленнее с акриловой кислотой, чем с этиленом:



При этом у $\alpha\beta$ -ненасыщенных кислот карбоксильная группа влияет на направление присоединения. Общая тенденция в реакциях присоединения такова, что в случаях взаимодействия с несимметричным реагентом водород присоединяется к α -углероду, а другой остаток реагента — к β -углеродному атому. Другими словами, присоединение галогеноводородов, воды и некоторых других соединений идет против правила Марковникова.



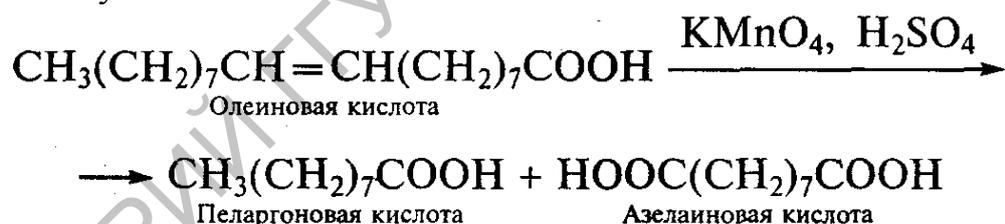
Причина подобного направления реакции состоит в действии эффекта π-сопряжения в молекулах αβ-ненасыщенных кислот (I). При этом электронная плотность в общем электронном облаке смещена к карбонильному кислороду.

Реакции с бромом и иодом очень важны для качественного и количественного определения непредельных кислот. При взаимодействии с последними растворы этих галогенов теряют свою бурю окраску (обесцвечиваются), и это служит качественной реакцией на непредельные кислоты. Прибавляя растворы брома или иода до прекращения обесцвечивания, можно добиться полного насыщения всех кратных связей и по количеству израсходованного галогена определить количество кратных связей; **на каждый моль кислоты с одной двойной связью расходуется 1 моль брома или иода.**

Реакции окисления. Они протекают аналогично алкенам. При обработке непредельной кислоты мягким окислителем — перманганатом калия в щелочной среде (реакция Вагнера) или пероксидом водорода в муравьиной кислоте — осуществляется гидроксилирование: Например:

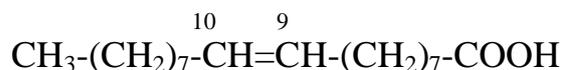


Под действием жесткого окислителя двойная связь рвется с образованием из осколков молекулы кислот и/или кетонов:



Отдельные представители непредельных одноосновных кислот

Наиболее важна олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Она имеет нормальную цепь и по числу углеродных атомов соответствует предельной стеариновой кислоте, но в связи с наличием одной двойной связи содержит на два атома водорода меньше. Двойная связь находится между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом, строение олеиновой кислоты выражается формулой



В очищенном виде олеиновая кислота – маслянистая жидкость; ($T_{\text{кип.}} 223^\circ\text{C}$ (при 10мм), $T_{\text{пл.}} 14^\circ\text{C}$, $d^{20}=0,898$).

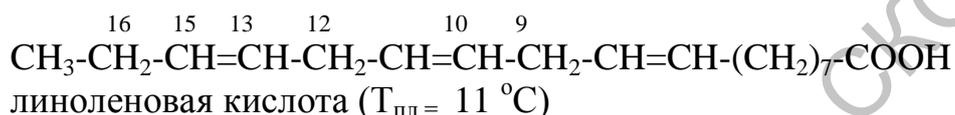
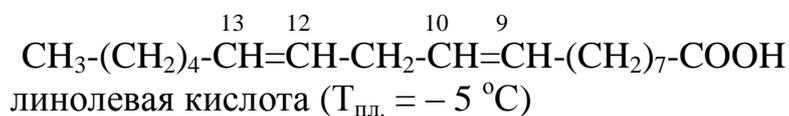
В виде эфира с глицерином олеиновая кислота входит в состав почти всех жиров животного и растительного происхождения и может быть выделена при их гидролизе. Особенно высоко содержание олеиновой кислоты в оливковом («прованском») масле – до 80 %.

Присоединяя по месту двойной связи водород (в присутствии катализаторов Ni, Pt), олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Калиевые и натриевые соли олеиновой кислоты (мыла) применяют в технике, например для мытья шерсти и др.

Такое же число углеродных атомов, как у стеариновой и олеиновой кислот, и нормальную цепь имеют две важные, еще более непредельные (по сравнению с олеиновой) кислоты – линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (две двойные связи) и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (три двойные связи).

Они имеют следующее строение:



Обе кислоты в виде эфира с глицерином, подобно олеиновой кислоте, входят в состав многих растительных масел. Особенно много их в т.н. высыхающих маслах; например, в льняном масле – до 25 % линолевой и до 58 % линоленовой кислоты (линолевая и линоленовая кислоты – незаменимые высоконепредельные кислоты жиров, необходимы для профилактики и лечения склероза сосудов и гипертонии).

Ненасыщенные дикарбоновые кислоты

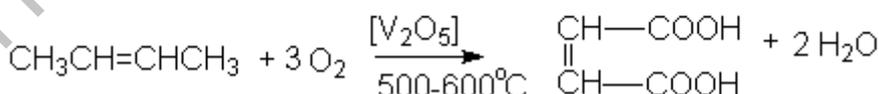
Важнейшими из соединений этого ряда являются малеиновая кислота и фумаровая кислота, которые относятся друг к другу как *цис*- и *транс*- изомеры.



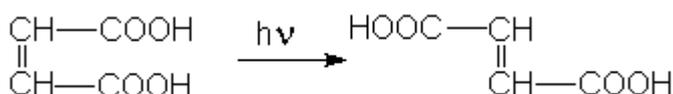
малеиновая
кислота

фумаровая
кислота

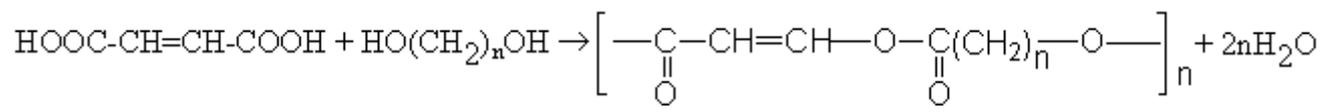
Малеиновая кислота получается каталитическим парофазным окислением бензола и бутена –2.



Фумаровая кислота получается фотохимической изомеризацией малеиновой кислоты.



Фумаровая и малеиновая кислоты могут использоваться в качестве сырья для получения полиэфирных волокон.



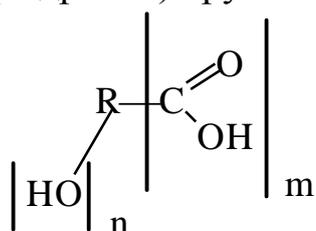
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 8: Природные гидроксикислоты и оксокислоты

1. Алифатические гидроксикислоты
2. Ароматические гидроксикислоты (фенолоксикислоты)
3. Оксокислоты

1. Алифатические гидроксикислоты

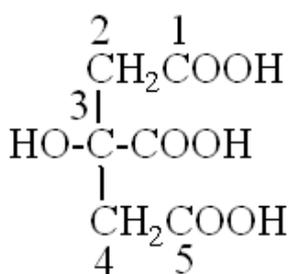
Гидроксикислоты или оксикислоты – это органические кислоты (одно-, двух-, трехосновные), содержащие одну или несколько OH – групп. Нумерация в молекулах оксикислот идет от старшей карбоксильной группы. Младшая – гидроксильная группа указывается в префиксе как окси(гидрокси)-группа.



Радикал может быть как жирным, так и ароматическим. Рассмотрим основные алифатические гидроксикислоты.

Основные представители:

формула	IUPAC	тривиальное название
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	оксиэтановая оксиуксусная	гликолевая кислота
$ \begin{array}{c} \text{3} \quad \text{2}^{\alpha} \quad \text{1} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	2-оксипропановая (пара энантиомеров)	молочная кислота
$ \begin{array}{c} \text{4} \quad \text{3} \quad \text{2} \quad \text{1} \\ \text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	оксибутандиовая (пара энантиомеров)	яблочная кислота
$ \begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	диоксибутандиовая (3 стереоизомера и 1 рацемат)	винные кислоты



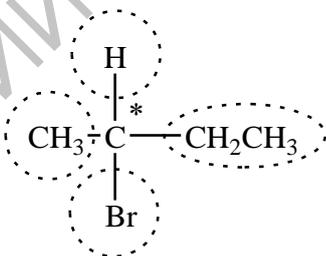
3-(гидр)окси-3-
карбокспентантриовая

лимонная кислота

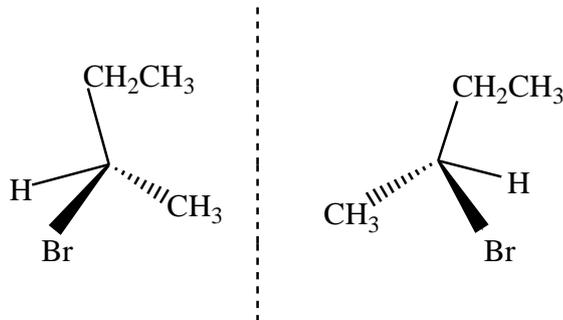
Моноксимонокарбоновые кислоты по взаимному расположению гидроксильной и карбоксильной групп делятся на $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ -оксикислоты.

Основы стереохимии и понятие оптической изомерии. Стереохимия изучает пространственное строение молекул (их конфигурации). **Конфигурация** – относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле органического соединения.

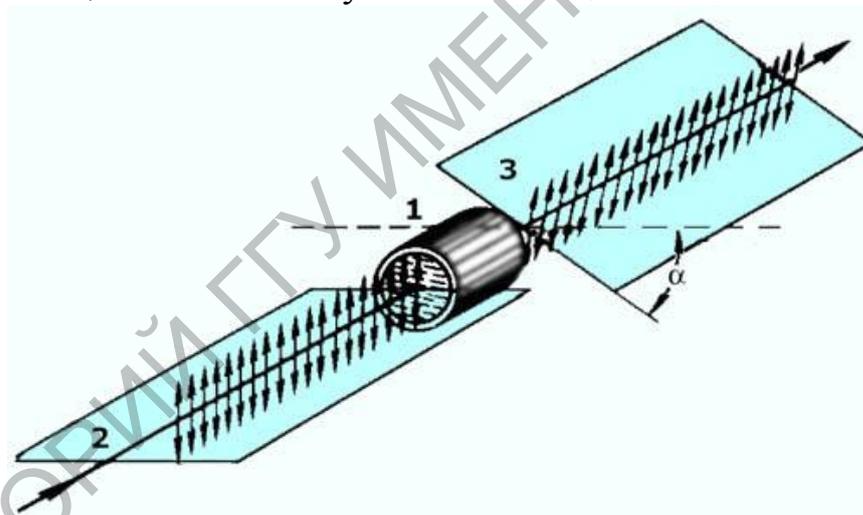
В органической химии имеется большая группа соединений, которые существуют в виде пространственных изомеров, конфигурации которых соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение. Такие пространственные изомеры называются **энантиомерами** (от греч. “enantios” – находящийся напротив, противоположный). Проявление такого свойства называется хиральностью (от греч. “chiros” – рука). Необходимым условием наличия хиральности является общая асимметрия молекулы, одной из причин которой является присутствие в молекуле **асимметрического атома углерода**, имеющего четыре различных заместителя (обозначается C^*).



2-Бромбутан имеет C^* и, как следствие, два варианта пространственных изомеров или **стереоизомеров**, конфигурации которых соотносятся между собой, как предмет и несовместимое с ним пространственное отражение. Эти стереоизомеры называются **энантиомерами** и изображены ниже, вертикальный пунктир обозначает “зеркало”.



Поскольку порядок связей между атомами в энантиомерах одинаков, они обладают идентичными физическими и химическими свойствами, но различаются по способности вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света. Поскольку энантиомеры вращают плоскость в разные стороны, поэтому они также называются **оптическими антиподами** (общее название – **оптические изомеры**). Для изучения взаимодействия оптических изомеров с плоскополяризованным светом используют поляриметры, при этом измеряют удельный угол вращения плоскополяризованного света $[\alpha]$ растворов оптических изомеров, помещенных в кювету.



1 - оптически активное вещество,
2 - первоначальная плоскость поляризации, повернутая на угол α после прохождения света через оптически активное вещество

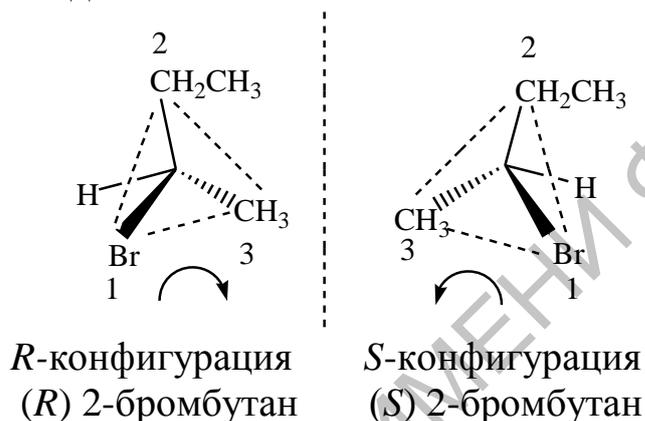
Удельный угол вращения $[\alpha]$ может иметь положительное (“+”) или отрицательное (“-”) значение. У пары энантиомеров в одинаковых условиях съемки (определение $[\alpha]$ производится при одной и той же температуре) величины значений $[\alpha]$ одинаковы, но противоположны по знаку. Определить величину $[\alpha]$ и его знак можно только с помощью эксперимента. Величина $[\alpha]$ и его знак не является константой и зависят от условий определения.

Для того, чтобы назвать энантиомеры используют **R,S-номенклатуру**, основанную на старшинстве заместителей по Кану-Ингольду-Прелогу, в которой старшинство атомов определяется по

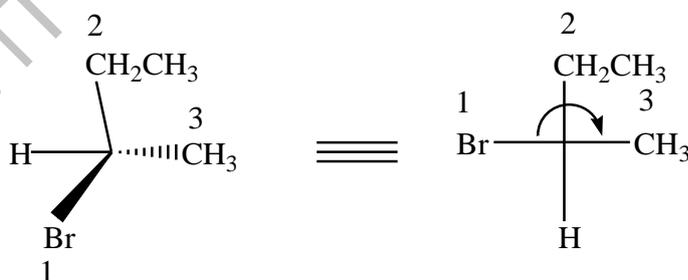
номеру атома в периодической таблице Д. И. Менделеева. Чем больше атомный номер атома, связанного с C^* , тем старше данный заместитель.

Для оксикислот, аминокислот и углеводов, кроме *R,S*-номенклатуры, которая является универсальной, применяют *D,L*-номенклатуру.

Для 2-бромбутана старшинство заместителей распределяется следующим образом: Br (1) > CH_3-CH_2 (2) > CH_3 (3) > H (4). Для того, чтобы назвать правильно изображение энантиомера в виде тетраэдра, необходимо разместить младший заместитель (H) на заднем плане, тогда старшие заместители образуют условный треугольник, в котором старшинство заместителей меняется по часовой стрелке или вправо - "rectus", отсюда обозначение *R*, или против часовой стрелки ("влево" - "sinister"), отсюда обозначение *S*.

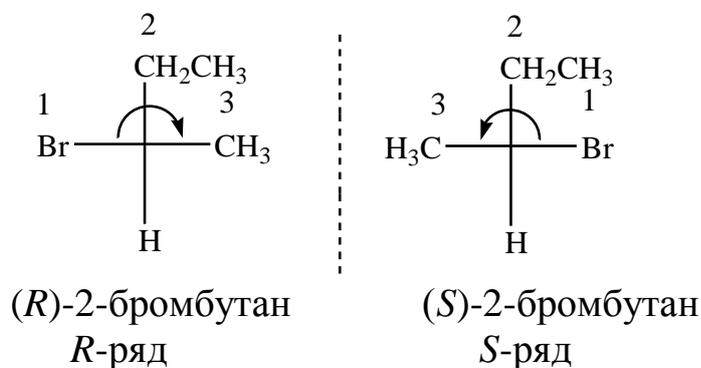


Кроме тетраэдрического изображения для энантиомеров чаще всего используют плоское, так называемые **проекции Фишера**. Правила перехода к ним следующие: связи, которые находятся в плоскости бумаги, в данном случае C-H и C- CH_2-CH_3 , образуют вертикаль. Связи, находящиеся вне плоскости бумаги ($C \blacktriangleleft Br, C \cdots \cdots CH_3$), образуют горизонталь. При этом C^* находится на перекрестии и не обозначается.



R-конфигурация

Написание пары энантиомеров в виде проекций Фишера приведено ниже:



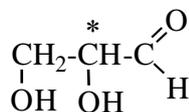
В стереохимии существуют следующие понятия абсолютная и относительная конфигурация. **Абсолютная конфигурация** – истинное расположение атомов в молекуле (определяют с помощью физического метода, который называется рентгеноструктурным анализом). Определение принадлежности к *R* или *S*-ряду считается также определением абсолютной конфигурации. **Относительная конфигурация** – конфигурацию хиральных молекул сравнивают с базовой эталонной и приписывают по аналогии к тому или иному ряду. Относительные конфигурации определяют в *D,L*-номенклатуре.

Рацемат – истинное соединение, состоит из абсолютно равных количеств энантиомеров. Имеет физико-химические константы, отличные от констант энантиомеров. Оптически не активен $[\alpha] = 0$. Рацемат обозначают знаком (\pm).

Оптическая изомерия оксикислот

Для окси-, аминокислот, углеводов традиционно используют вместо более общей *R,S*-номенклатуры - *D,L*-номенклатуру. В этой номенклатуре определяется относительная конфигурация хирального центра, эталоном являются конфигурации *D*- и *L*- глицеринового альдегида.

2,3-Диоксипропаналь (глицериновый альдегид)



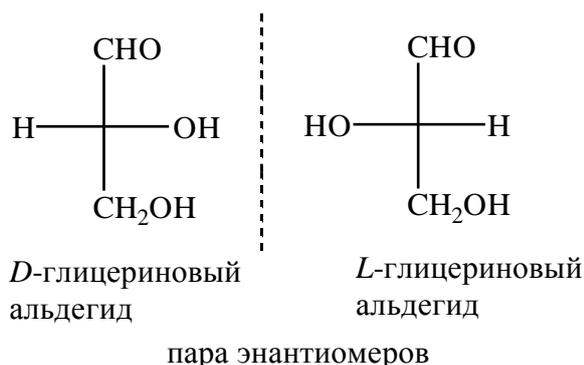
Количество стереоизомеров: $2^n = 2$ (n =количество C^* , 1), т.е. имеется пара энантиомеров или оптических антиподов.

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

1. В верхней части проекции располагается группа содержащая C^1 или старшая группа;
2. На горизонтали располагаются атом водорода и функциональная (-ОН) группа.

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

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



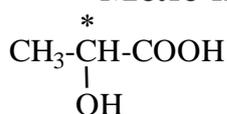
Для того, чтобы установить *R,S*-конфигурацию приведенных энантиомеров, определяют старшинство групп по Кану – Ингольду – Прелогу, которые в данном случае следующие:



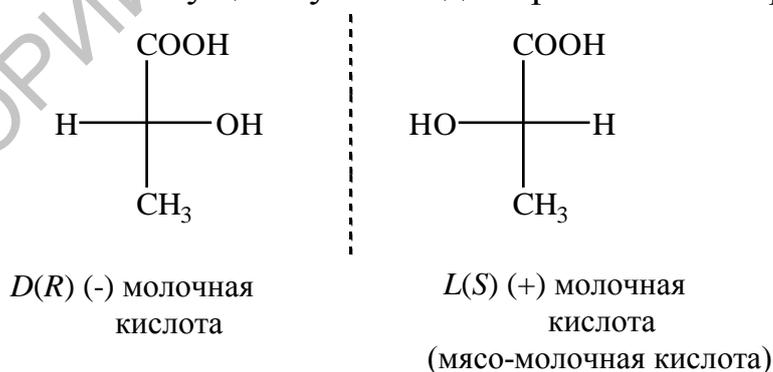
(1) (2) (3) (4)

Делают четное число перестановок у хирального центра C^* , при этом младший заместитель должен располагаться в нижней части проекции Фишера. Определяют, как изменяется старшинство заместителей у хирального центра: если по часовой стрелке, то это *R*-конфигурация, если против, то *S*-конфигурация.

Молочная кислота



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



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

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

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

(+) – вращение плоскополяризованного света “вправо”

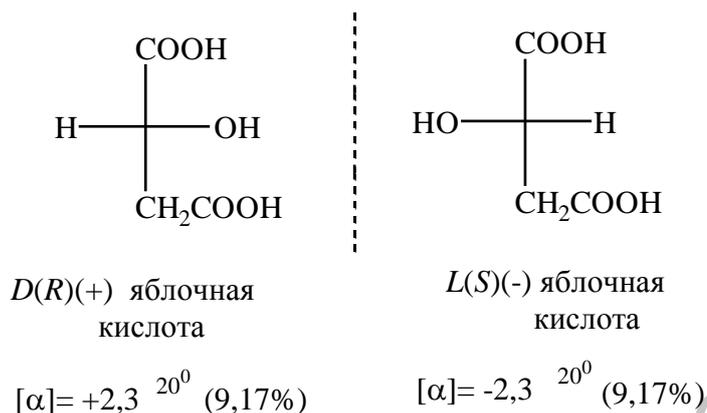
(-) – вращение плоскополяризованного света “влево”

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

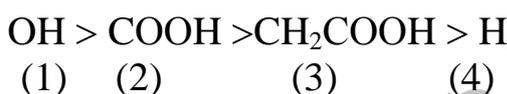
В человеческом организме в процессе активной работы глюкоза, содержащаяся в мышцах, превращается в *L* (+) молочную кислоту. В

процессе кисло-молочного брожения углеводы превращаются в *D* (-) молочную кислоту, либо в рацемат *D,L* (\pm).

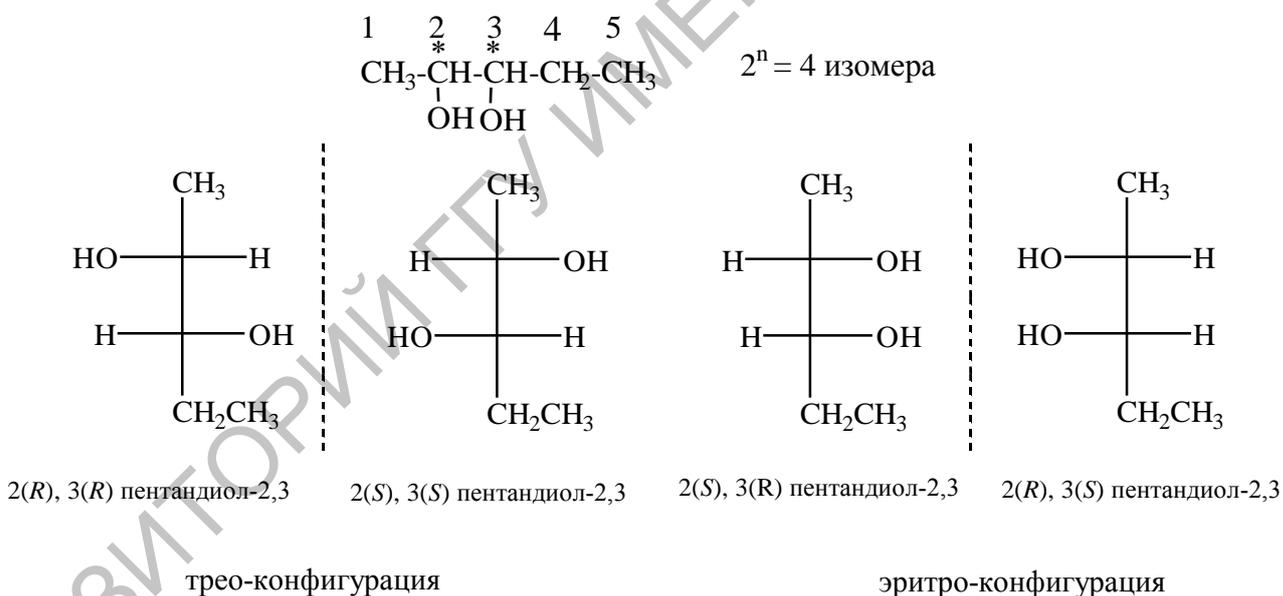
Яблочная кислота



Старшинство заместителей:



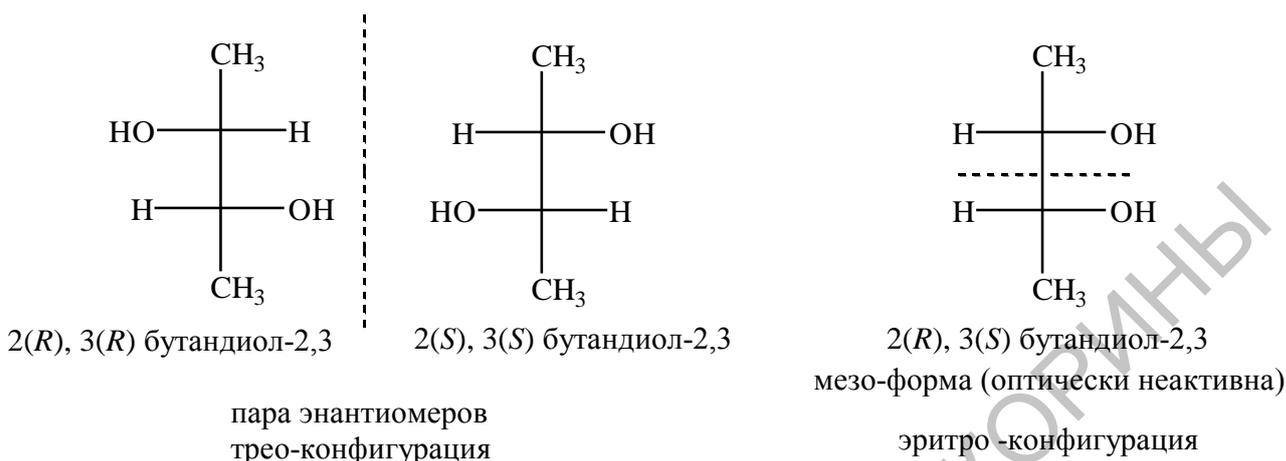
Для того, чтобы рассмотреть стереоизмерию двухосновных оксикислот, необходимо ввести понятия **эритро-** и **трео-конфигураций** на примере строения стереоизомеров двухатомных спиртов.



В **трео-конфигурации** заместители (одинаковые или разные) находятся по разные стороны вертикали (в данном случае OH-группы). В **эритро-конфигурации** заместители находятся по одну сторону вертикали. Если диол несимметричен, то он описывается полным набором изомеров. Стереизомеры, которые не являются энантиомерами (зеркальными отражениями), называются **диастереомерами**.

Поскольку в эритрите два асимметрических атома углерода C^* , то возможно существование четырех оптических изомеров $N^2 = 2^2 = 4$, т.е. двух

пар энантиомеров. Поскольку эритрит симметричен, реально имеется одна пара и **оптически неактивная мезо-форма**.

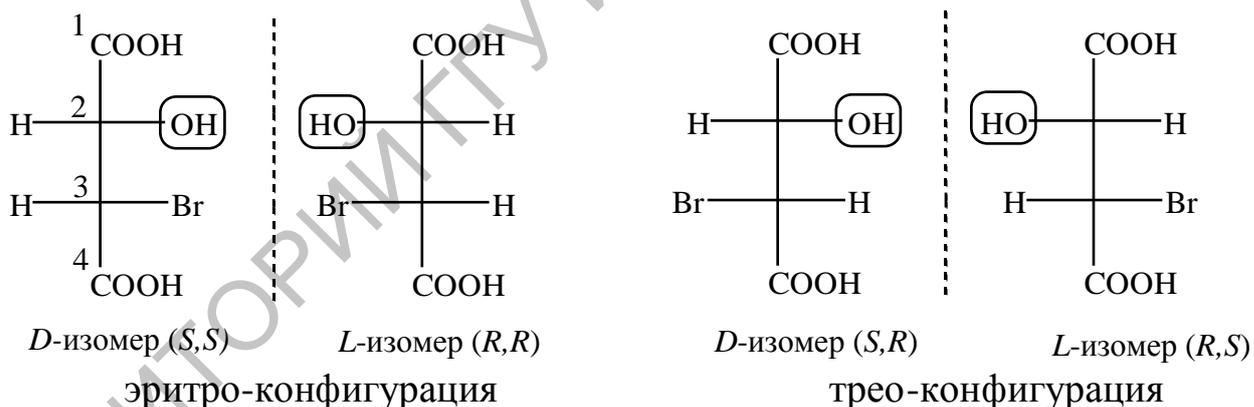


Аналогичная ситуация будет наблюдаться и для двухосновных кислот:

2-Окси-3-бромянтарные кислоты

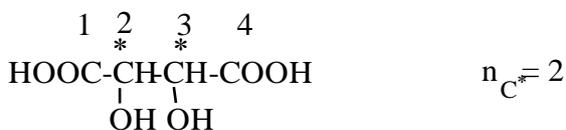


Две D,L-пары стереоизомеров (всего 4 стереоизомера).



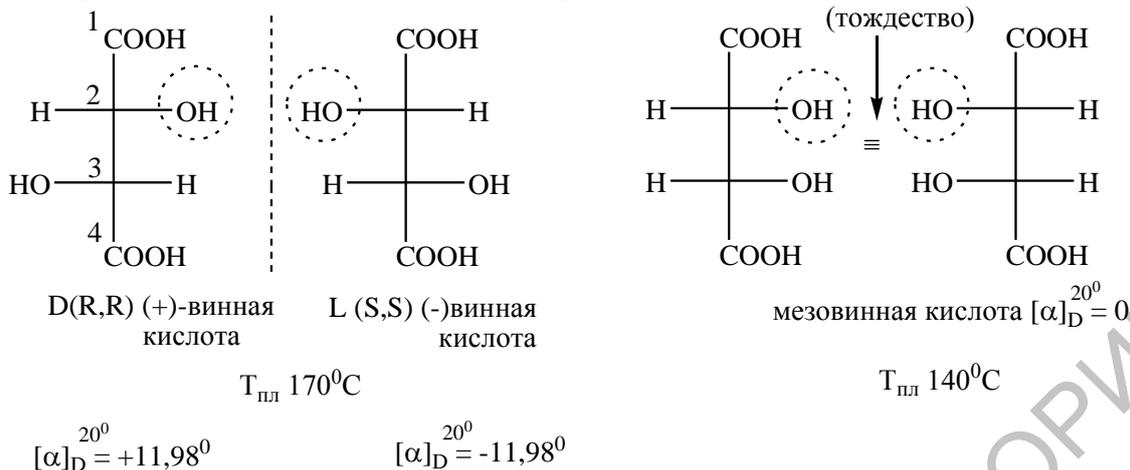
Отношение двухосновных оксикислот к D- или L-ряду определяется по конфигурации (C₂^{*}). Кроме двух пар энантиомеров у приведенной кислоты есть два рацемата.

Винные кислоты



В отличие от предыдущего примера у винной кислоты имеется только одна пара энантиомеров трео-конфигурации (D и L - винные кислоты). Причиной является симметричное строение винной кислоты.

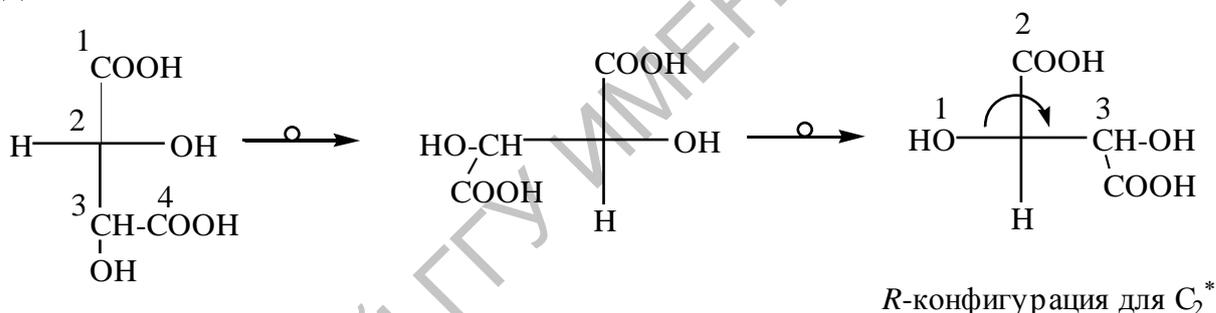
Кроме пары энантиомеров имеется мезо-форма (мезовинная кислота), которая оптически неактивна, и рацемат (виноградная кислота).



Температура плавления виноградной кислоты (рацемата) $205^{\circ}C$.

D-винная и мезовинная кислоты, *L*-винная и мезовинная кислоты являются диастереомерами.

Для того, чтобы определить какова конфигурация, например *D*-винной кислоты по *R,S*-номенклатуре, необходимо произвести следующие действия:

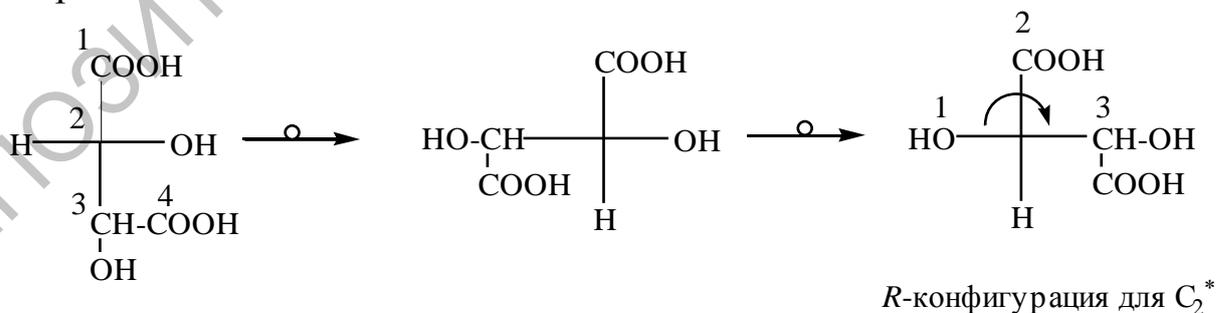


1. Определяют старшинство заместителей у C_2 :

$OH > COOH > CH(OH)COOH > H$

(1) (2) (3) (4)

2. Сделать две перестановки и определить направление изменения старшинство заместителя.

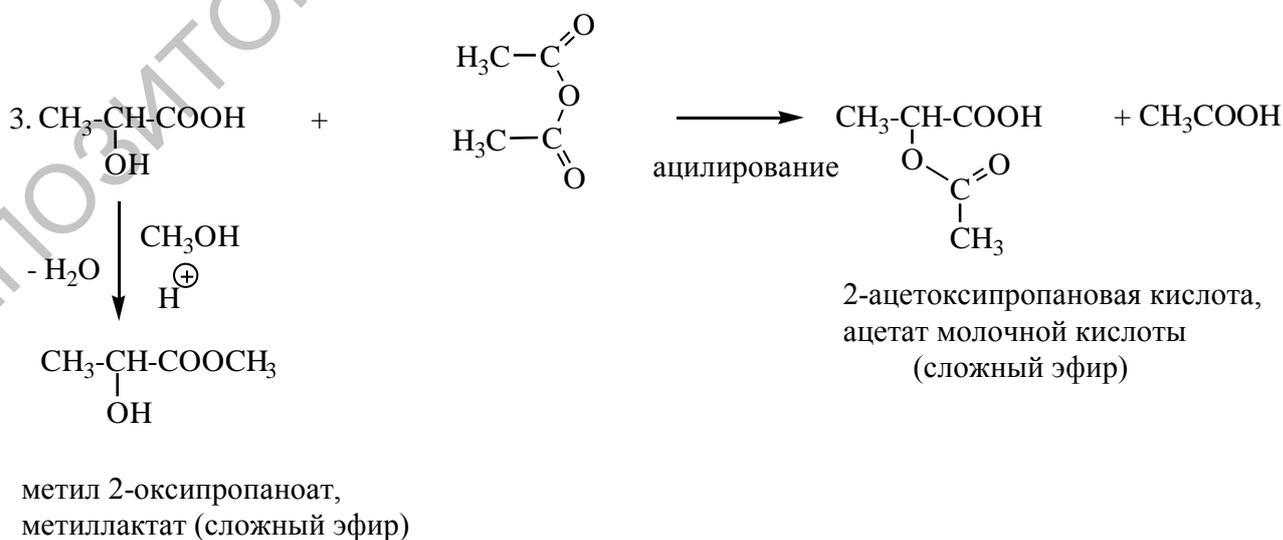
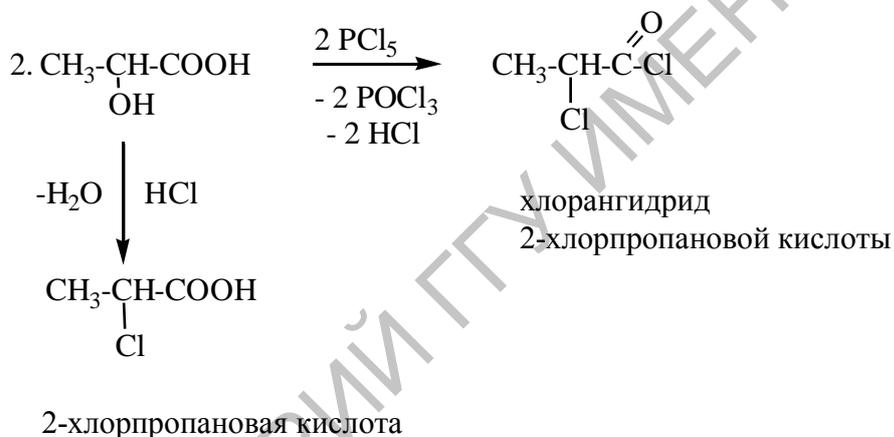
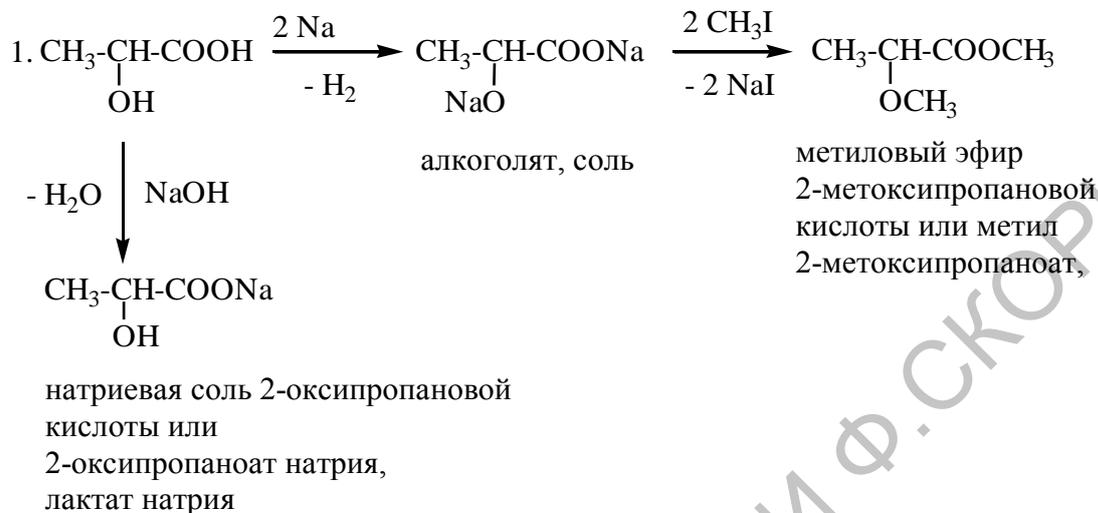


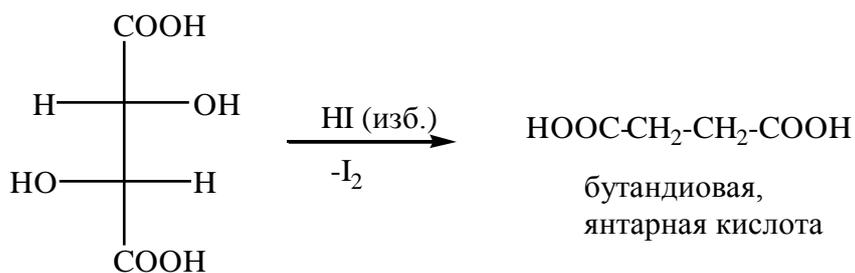
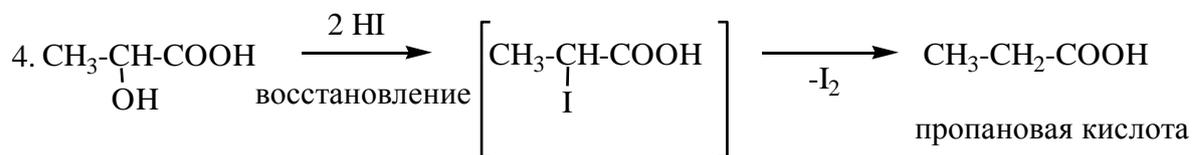
Аналогично определяют конфигурацию и у C_3 .

Полное название *D*-винной кислоты по *R,S*-номенклатуре: 2(*R*),3(*R*)-диоксибутандиовая кислота.

Особенности химических свойств

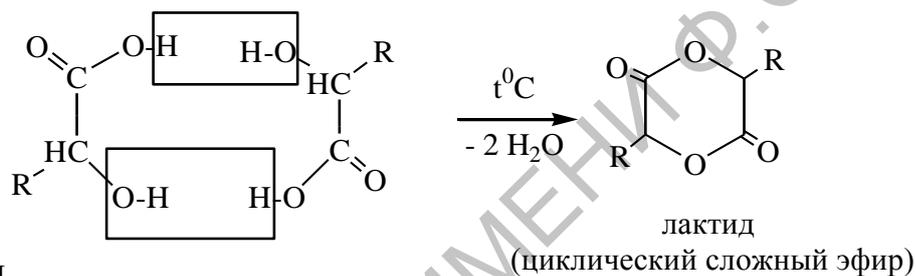
α -Оксикислоты являются более сильными кислотами, чем обычные карбоновые кислоты, что обусловлено наличием акцепторной (-ОН) группы в углеводородном радикале. Реакции оксикислот идут по одной или двум функциональным группам (-ОН, -СООН) в зависимости от природы реагента.





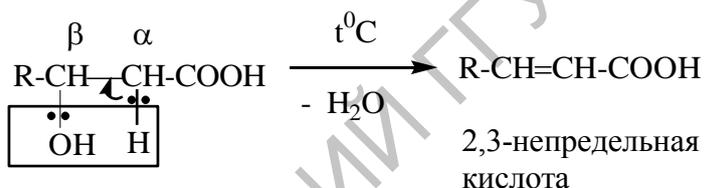
4. Поведение оксикислот при нагревании

а) α -оксикислоты



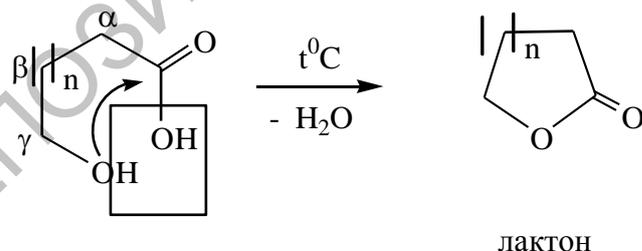
R - алкил

б) β -оксикислоты



R- алкил

в) γ, δ -оксикислоты

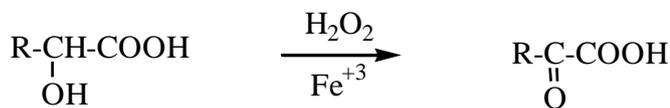


n=1, бутиролактон; n=2, валеролактон; n=3, капролактон

Аналогично для δ - и ϵ -оксикислот.

5. Реакции окисления

а) окисление с образованием оксокислот



2-оксиалкановая кислота

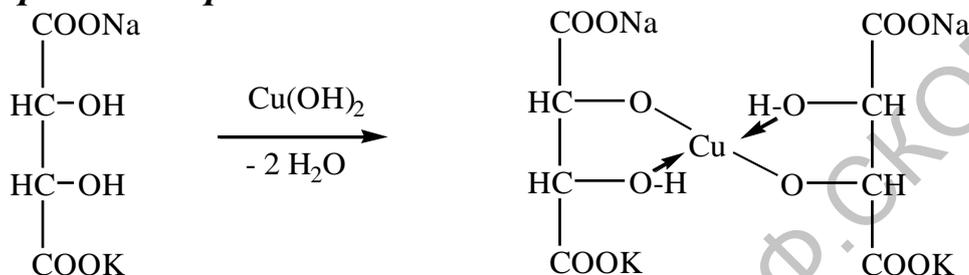
2-оксоалкановая кислота,
2-оксокарбоновая кислота

б) окисление для винных кислот в жестких условиях
сильные окислители



этандиовая кислота,
щавелевая кислота

6. Образование реактива Фелинга

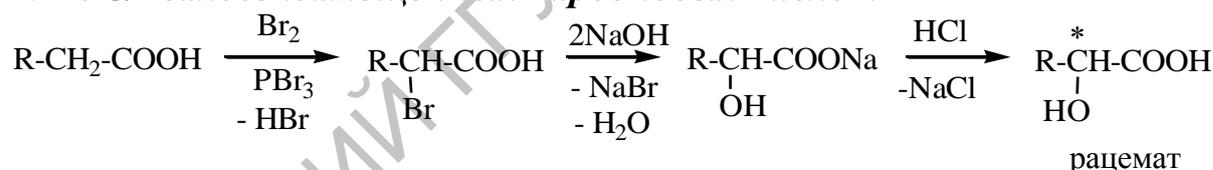


Na,K соль винной кислоты

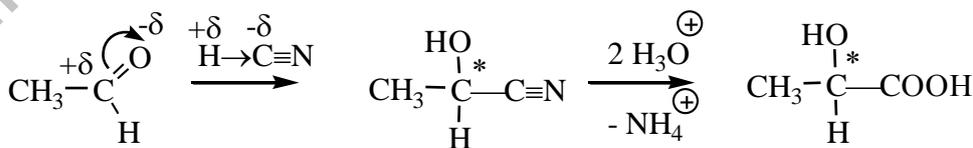
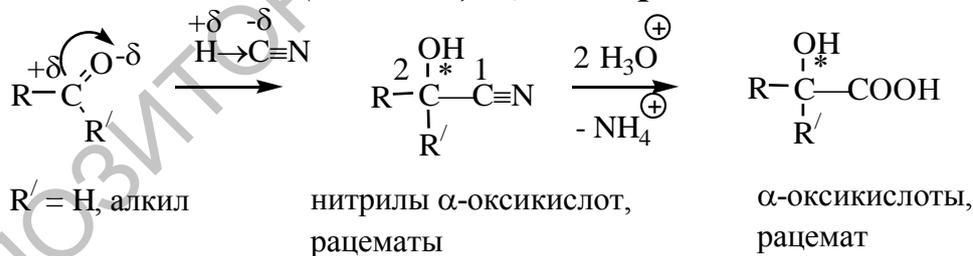
реактив Фелинга (раствор синего цвета),
используется в качественной реакции на наличие
альдегидной группы (см. тему "Альдегиды,
кетоны")

Методы получения оксикислот

1. Из α-галогензамещенных карбоновых кислот



2. Из альдегидов (кетонов), циангидринной синтез

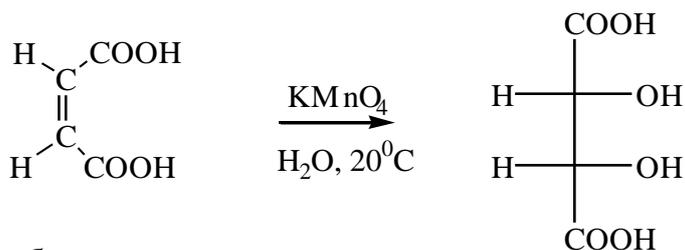


нитрил 2-оксипропановой
кислоты, нитрил молочной
кислоты (рацемат)

2-оксипропановая
кислота, молочная
кислота (рацемат)

3. Получение винных кислот

- а) *D*-Винная кислота – из природного винного камня – кислой калиевой соли винной кислоты с помощью кислого гидролиза;
 б) *L*-Винная кислота – при разделении природной виноградной кислоты (рацемата);
 в) Мезовинная кислота

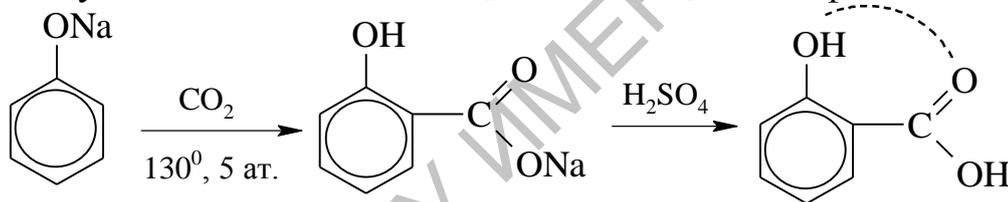


цис-бутендиовая,
 малеиновая кислота

2. Ароматические гидроксикислоты (фенолокислоты)

Наибольшее значение имеет *орто*-гидроксibenзойная или **салициловая кислота**.

Получают её действием CO_2 под давлением на фенолят натрия:

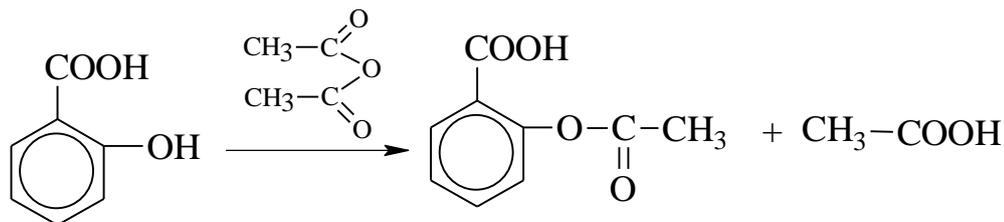


сильнее бензойной

Салициловая кислота значительно сильнее бензойной: образование водородной связи между водородом фенольной и кислородом кислотной групп существенно повышает положительный заряд на атоме углерода карбоксила и тем самым – силу кислоты.

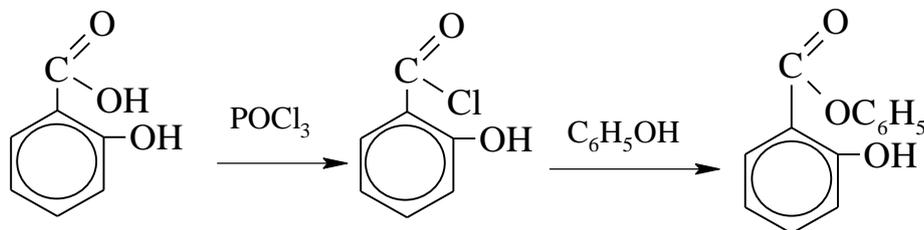
Салициловая кислота образует два ряда производных (по обеим функциональным группам):

– с галогенангидами и ангидами она реагирует по фенольной группе:



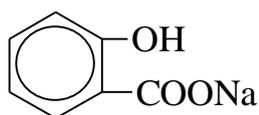
ацетилсалициловая кислота
 (аспирин)-жаропонижающее

– хлорангидрид салициловой кислоты образует с фенолами или спиртами сложные эфиры по карбоксилу

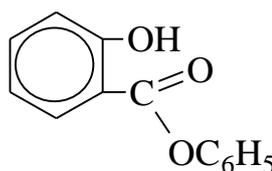


фенилсалицилат
(салол) антисептик –
желудочно-кишечные
заболевания

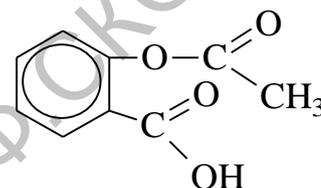
В больших масштабах салициловая кислота используется в производстве красителей и лекарственных препаратов. Вот, например, широко известные лекарства



салициловокислый
натрий

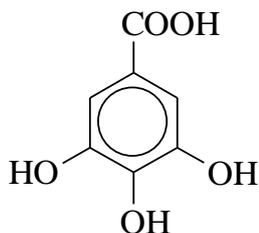


(фениловый эфир
салициловой
кислоты) салол
(дезинфицирует
кишечник)



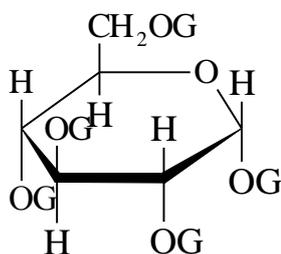
аспирин
(уксуснокислый эфир
салициловой кислоты)
(жаропонижающее)

Из полигидроксикарбоновых кислот наиболее известна 3,4,5-тригидроксibenзойная или **галловая кислота**.

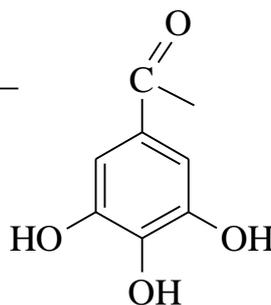


Она входит в состав природных дубильных веществ, находится в чае, чернильных орешках.

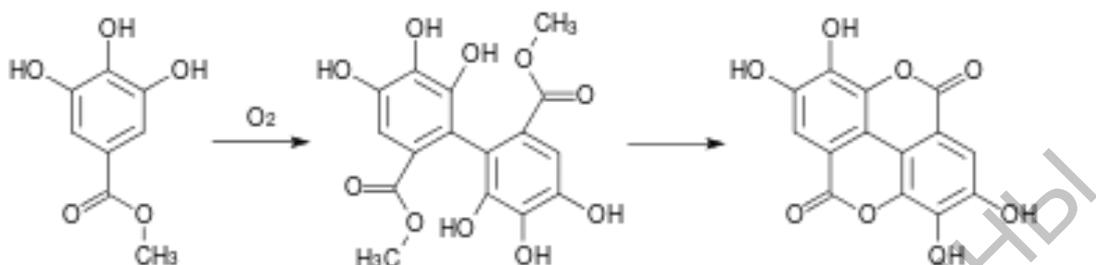
Танины, извлекаемые из дубильных орешков, представляют собой глюкозу, ацилированную галловой кислотой.



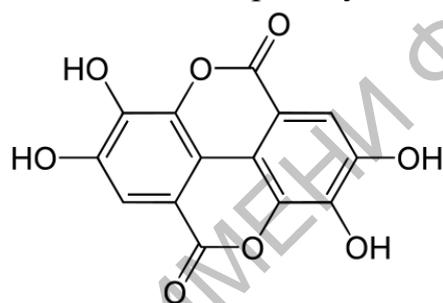
где G –



Метилловый эфир галловой кислоты в растворе аммиака самоокисляется до гексагидроксибензойной кислоты, которая в результате внутримолекулярной переэтерификации превращается в эллаговую кислоту.



Эллаговая кислота — дилактонгексагидроксибензойной кислоты, относится к низкомолекулярным фенольным соединениям, принадлежит к фенолкарбоновым кислотам. В связанном виде является компонентом эллаготанинов — дубильных веществ гидролизуемой группы.



Встречается более чем в 700 видах высших растений. Практически не встречается в отделах Хвойные и Папоротникообразные, в классе Однодольные. Присутствие в растениях может иметь таксономическое значение, к примеру, в семействе Розоцветные содержится только в растениях подсемейства Розовые.

Имеет широкий спектр биологической активности — проявляет гипотензивное, кардиопротекторное, кровоостанавливающее, антиоксидантное, противовоспалительное, анти-ВИЧ, противоопухолевое, антимуtagenное, ферментингибиторное действие.

На основе эллаговой кислоты и её производных разработаны косметические средства для наружного применения с отбеливающим и фотопротекторным действием.

Дубильные вещества (таниды) — это органические соединения растительного происхождения, имеющие вяжущий вкус. Особенно много их в коре дуба. Применяются, например, для дубления сырых кож. Дубление с химической точки зрения — процесс соединения дубильных веществ с белками кожи (денатурация белков). Отсюда: «дубленка». При этом образуется термически и химически стойкий слой, трудно проницаемый для воды и газов. Получены и синтетические дубители.

В медицине дубильные вещества употребляются как противоядие при отравлении алкалоидами, желудочно-кишечных заболеваниях, при

ожогах (таннин) и т.д. Большое значение имеют дубильные вещества в пищевой промышленности, где они нередко определяют характер переработки и вкусовые достоинства готового продукта. Например, производство черного чая основано на превращении дубильных веществ, содержащихся в молодых побегах чайного растения. От правильно проведенного окисления дубильных веществ при ферментации зависит в основном цвет, вкус и аромат чая. Дубильные вещества используются также в производстве какао и ряда других пищевых продуктов.

Дубильные вещества представляют собой сложные смеси растительных высокомолекулярных полимеров фенольных соединений с молекулярной массой от 300 до 5000 (порядка 500-3000), обладающие вяжущим вкусом, способные образовывать прочные связи с белками, превращая невыделанную шкуру животных в дубленую кожу.

Сущность процесса дубления заключается в образовании прочных водородных связей между фенольными гидроксильными группами дубильных веществ и молекулами белка коллагена. В результате возникает прочная поперечно связанная структура - кожа, устойчивая к воздействию тепла, влаги, микроорганизмов, ферментов, т.е. не поддающаяся гниению.

Полифенольные соединения с более низкой молекулярной массой (менее 300) только адсорбируются на белках, но не способны образовывать устойчивые комплексы, и в качестве дубителей не используются. Высокомолекулярные полифенолы (с молекулярной массой более 5000) также не являются дубителями, так как их молекулы слишком велики и не проникают между фибриллами коллагена. Таким образом, главное отличие дубильных веществ от других полифенольных соединений - это способность образовывать прочные водородные связи с белками.

Термин «дубильные вещества» был впервые использован французским ученым Сегеном в 1796 году для обозначения присутствующих в экстрактах некоторых растений веществ, способных осуществлять процесс дубления. Другое название дубильных веществ - «танниды» происходит от латинизированной формы кельтского названия дуба - «*tan*», кору которого издавна использовали для обработки кож.

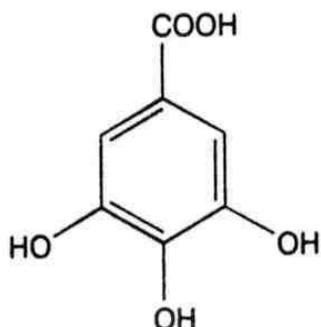
Классификация дубильных веществ. Так как дубильные вещества представляют собой смеси различных полифенолов с разнообразным химическим составом, классификация их затруднена. Наибольшее признание получила классификация Г. Поварнина (1911 г.) и К. Фрейденберга (1933 г.), основанная на химической природе дубильных веществ и их отношении к гидролизующим агентам. Согласно этой классификации дубильные вещества делятся на две большие группы:

1. гидролизуемые танниды;
2. конденсированные танниды.

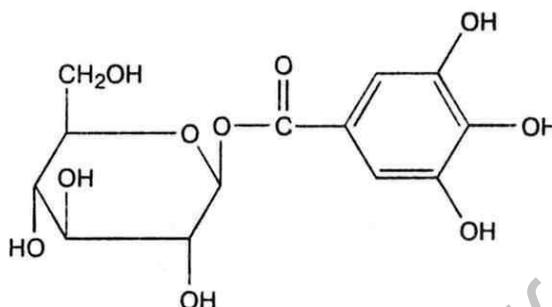
1. Гидролизуемые дубильные вещества - это смеси сложных эфиров фенолкарбоновых кислот с сахарами и несакхаридами. В водных растворах под

действием кислот, щелочей и ферментов они способны гидролизоваться на составные части фенольной и нефенольной природы. Гидролизуемые дубильные вещества можно разделить на три группы.

1.1. *Галлотаннины* – сложные эфиры кислоты галловой, дигалловой и других ее полимеров с циклическими формами сахаров (обычно D-глюкозой).



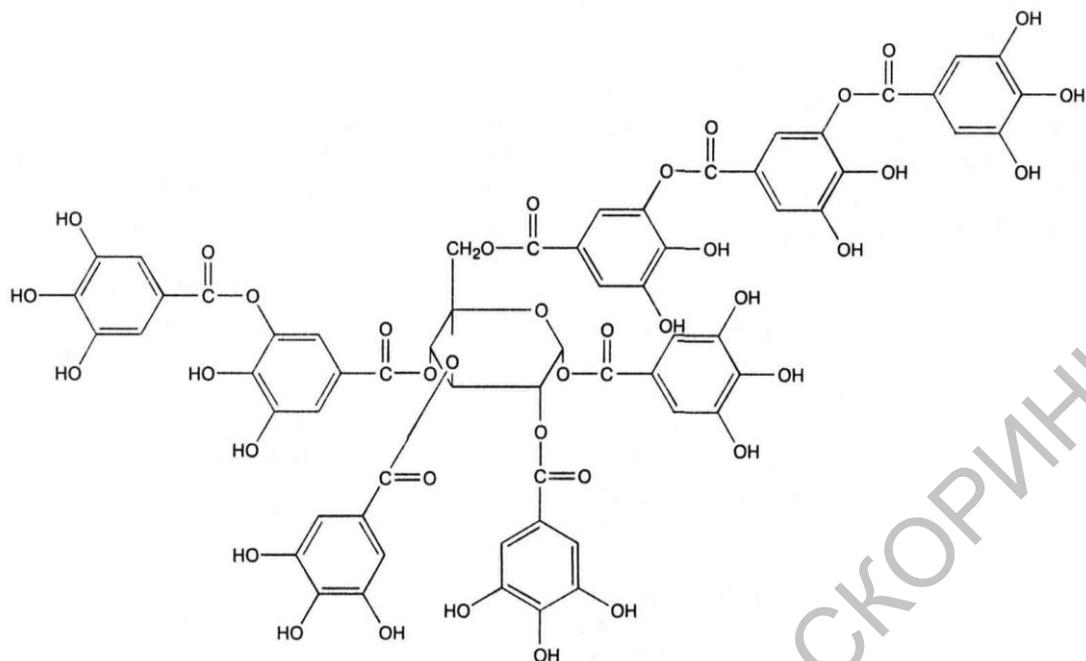
галловая кислота



бета-глюкогаллин

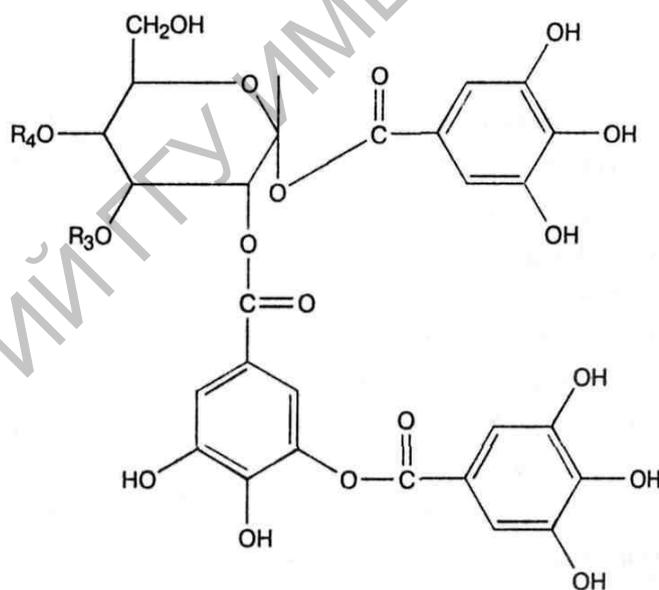
Промышленными источниками галлотаннинов, применяемых в медицине (медицинского таннина), являются галлы турецкие – патологические наросты, образующиеся на дубе красильном (*Quercus infectoria* Oliv.), галлы китайские, образующиеся на сумахе китайском (*Rhus chinensis* Mill.), листья сумаха дубильного (*Rhus coriaria* L.) и листья скумпии кожевенной (*Cotinus coggygria* Scop.). Таннин представляет собой гетерогенную смесь веществ различного строения. Встречаются моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и полигаллоильные эфиры.

Детальная расшифровка строения таннина была дана в 1961-1963 гг. В. Хэуорсом. Китайский таннин, выделенный из китайских галлов, является окта- и нагаллоилглюкозой.



Структура китайского танина

Турецкий таннин, выделенный из турецких галлов, представляет собой гекса- и гептагаллоилглюкозу.

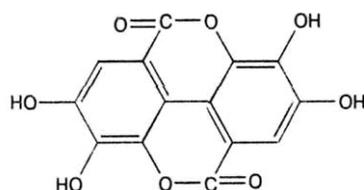


Структура турецкого танина

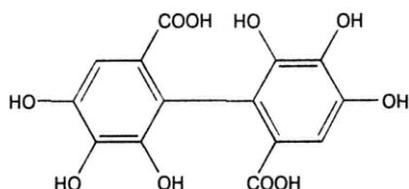
(R_3 = кислота галловая; R_4 = кислота *m*-дигалловая)

Дубильные вещества этой группы содержатся и преобладают в корневищах и корнях кровохлебки, корневищах змеевика, корневищах бадана, соплодиях ольхи, коре дуба.

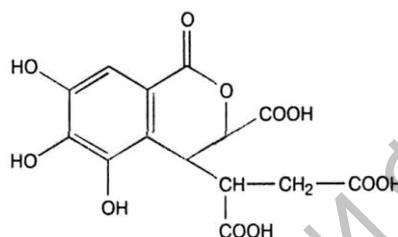
1.2. *Эллаготаннины* - эфиры кислоты эллаговой и других кислот, имеющих с ней биогенетическое родство, с циклическими формами сахаров (D-глюкозой).



Кислота эллаговая



Кислота гексагидроксифеновая

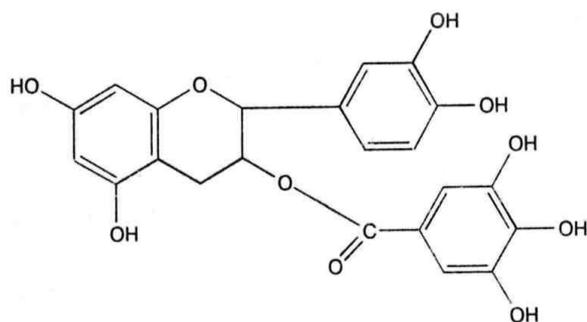


Кислота хебуловая

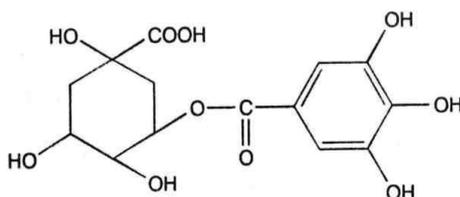
Эллаготаннины сложны по структуре и содержатся главным образом в тропических и субтропических растениях. Найдены в околоплоднике плодов гранатника, коре эвкалипта, околоплоднике грецкого ореха, коре дуба, соплодиях ольхи, листьях и соцветиях кипрея узколистного (иван-чая). Галлотаннины и эллаготаннины в растениях могут встречаться одновременно.

1.3. *Несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот* представляют собой эфиры кислоты галловой с кислотами хинной, гидроксикоричными (хлорогеновой, кофейной, гидроксикоричной), а также с флаванами (катехингаллат).

Эта группа широко распространена в растениях. Эфиры кислоты галловой и катехинов находятся в листьях чая китайского – *Camelliasinensis* (L.) Kuntze. Из зеленого чая выделен теогаллин, представляющий собой эфир кислот хинной и галловой (кислота 3-О-галлоилхинная).

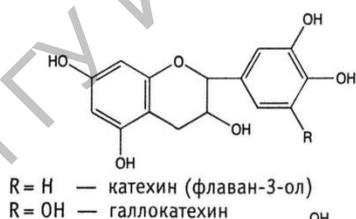


Катехингаллат



Теогаллин

2. Конденсированные дубильные вещества не обладают характером эфиров, полимерная цепь этих соединений образована посредством углерод-углеродных связей (-С-С-), что обуславливает их устойчивость к воздействию кислот, щелочей и ферментов. При действии минеральных кислот они не расщепляются, а увеличивают молекулярную массу с образованием продуктов окислительной конденсации – *флорафенов*, или красеней, красно-коричневого цвета.



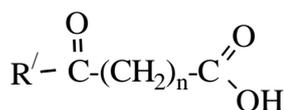
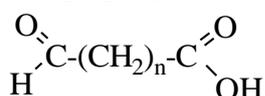
Лейкоантоцианидин (флаван-3,4-диол)

Конденсированные дубильные вещества - это продукты конденсации катехинов (флаван-3-олов), лейкоантоцианидинов (флаван-3,4-диолов), реже гидроксистильбенов (фенилэтиленов).

3 Оксокислоты (альдегидо- и кетокислоты)

Оксокарбоновые кислоты, т. е. альдегидо- и кетонокислоты, — это соединения, содержащие наряду с карбоксильной и карбонильную группу (альдегидную или кетонную).

Общая формула:



$$n=0,1,2,\dots$$

Альдегидокислоты

Кетонокислоты

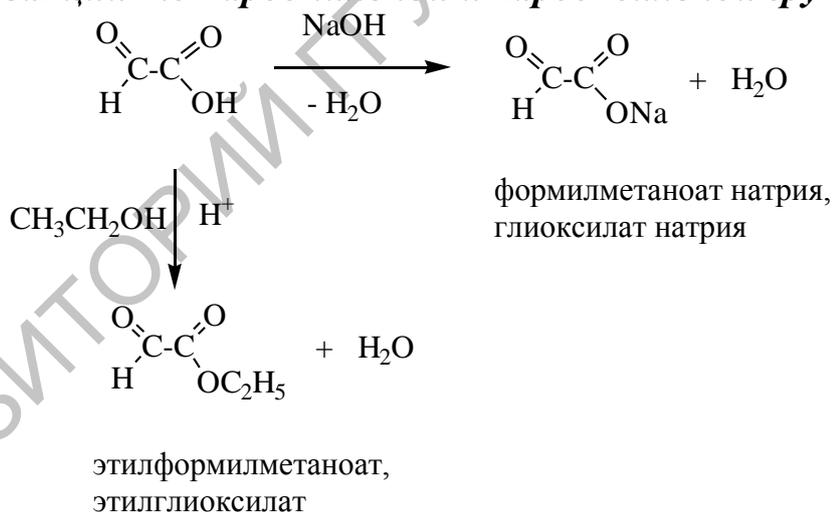
По взаимному расположению карбоксильной и карбонильной групп различают α -, β -, γ - и т.д. оксокислоты.

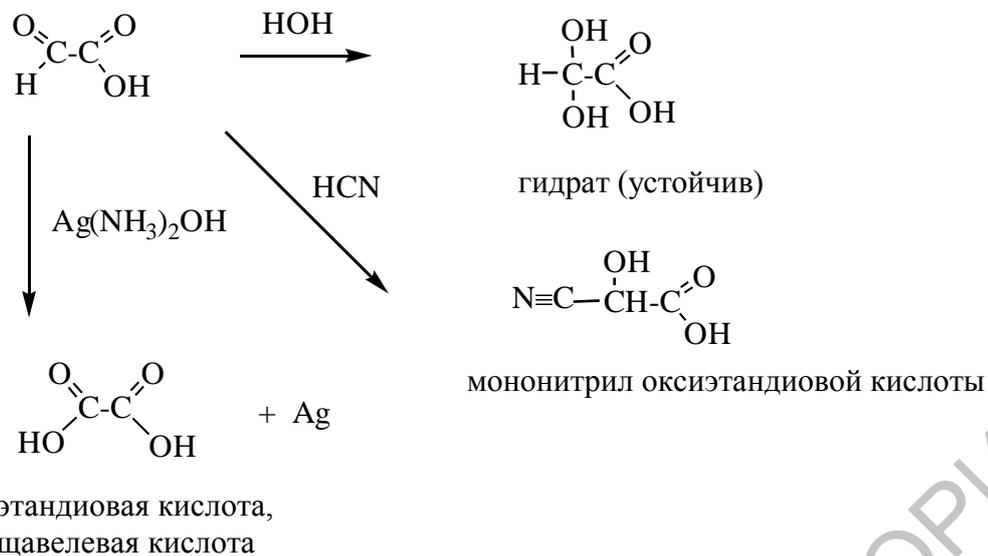
Таблица – Номенклатура оксокислот

формула	IUPAC	тривиальное название
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	формилметановая	Глиоксильная (глиоксальная) кислота
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	2-оксопропановая	Пировиноградная α -оксопропионовая кислота
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	3-оксобутановая	ацетоуксусная β -оксомасляная кислота

Особенности химических свойств

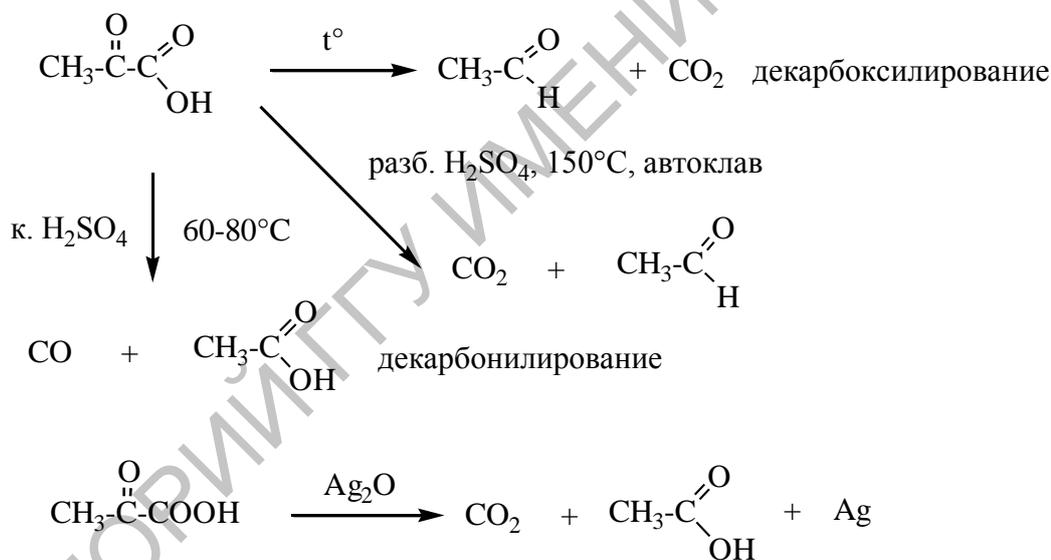
Оксокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые (влияние акцепторной карбонильной группы), реакции идут по двум функциональным группам.

 α -Оксокислоты**Реакции по карбонильной и карбоксильной группам**



Специфические свойства

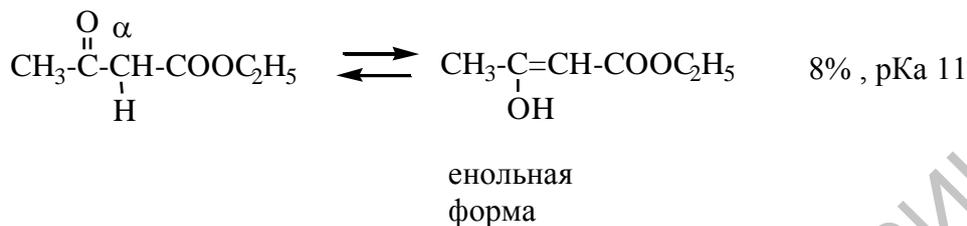
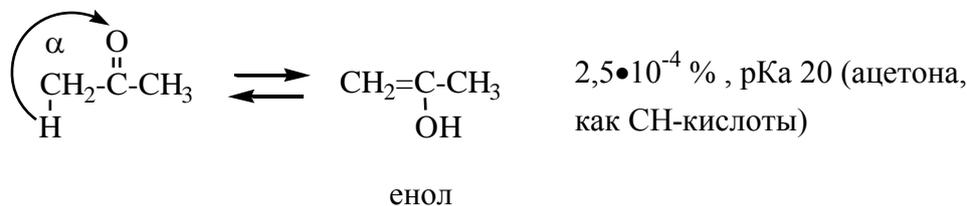
α -, β -Оксокислоты легко декарбоксилируются при нагревании и под действием сильных кислот. α -Оксокислоты легко окисляются.



β -Оксокислоты

1. **СН-кислотность ацетоуксусного эфира** (кето-енольная таутомерия).

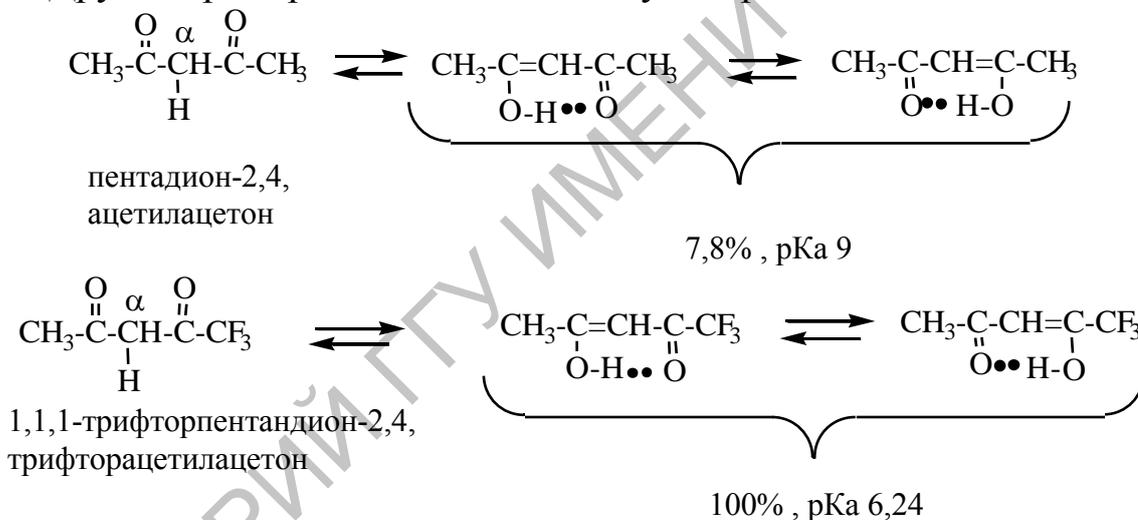
По правилу Эльтекова-Эрленмейера енольные формы альдегидов и кетонов неустойчивы и их содержание незначительно ($2,5 \times 10^{-4} \%$). Но при введении акцептора к α -СН₂-группе ее СН-кислотность значительно возрастает, что приводит к значительному увеличению соединения енольной формы.



Ацетоуксусный эфир является достаточно сильной CH-кислотой, подвижность протона в α -положении приводит к образованию енола.

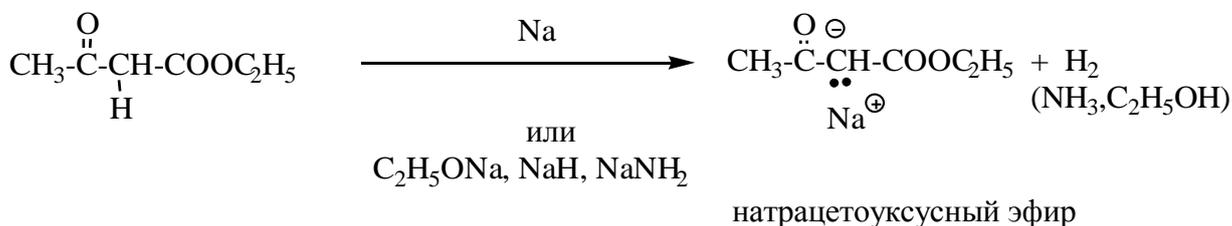
Стабильность енольной формы обусловлено образованием водородной связи между протоном гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной.

Другие примеры кето-енольной таутомерии:



Образование водородной связи обуславливает компланарность фрагмента (C=CH-C=O), что является следствием эффекта сопряжения. Качественной реакцией на енольную форму является реакция с FeCl₃, при этом наблюдается сине-фиолетовое окрашивание за счет образования комплексов Fe⁺³ с участием енольной формы молекул.

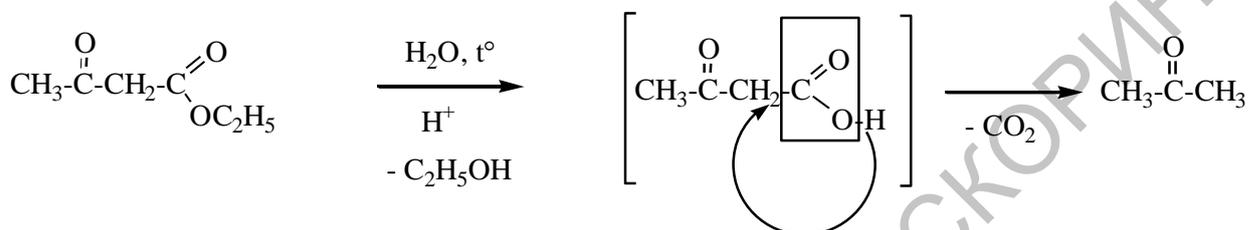
Проявлением CH-кислотности ацетоуксусного эфира являются реакции со щелочными металлами, алкоголятами, амидами металлов, с реактивами Гриньяра.



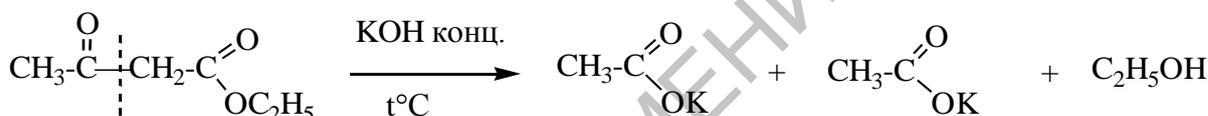
2. Поведение при нагревании в кислых или щелочных условиях

Ацетоуксусная кислота декарбоксилируется при нагревании выше 100°C, ацетоуксусный эфир стабильнее, его декарбоксилирование происходит после гидролиза в слабокислых условиях с образованием кетонов (кетонное расщепление). В присутствии концентрированного раствора щелочи идет разрыв связи C₂-C₃ и образуются соли карбоновых кислот (кислотное расщепление).

а) кетонное расщепление

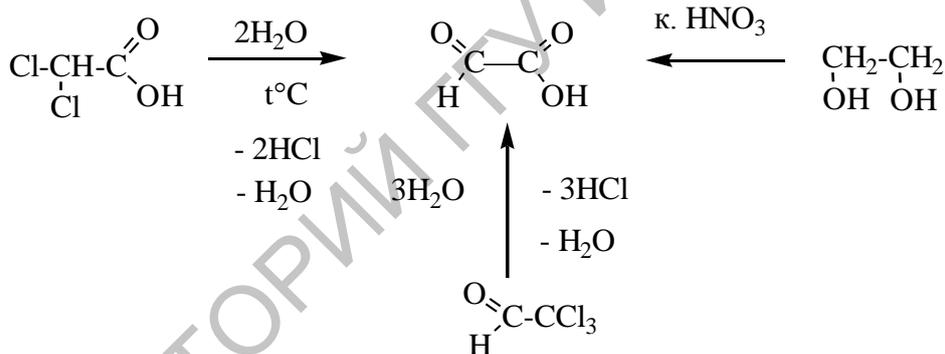


б) кислотное расщепление

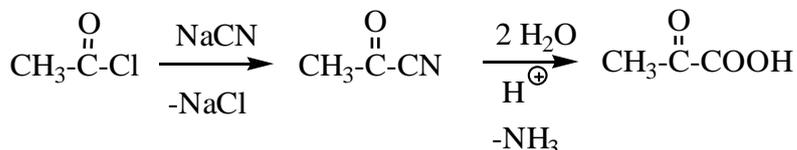
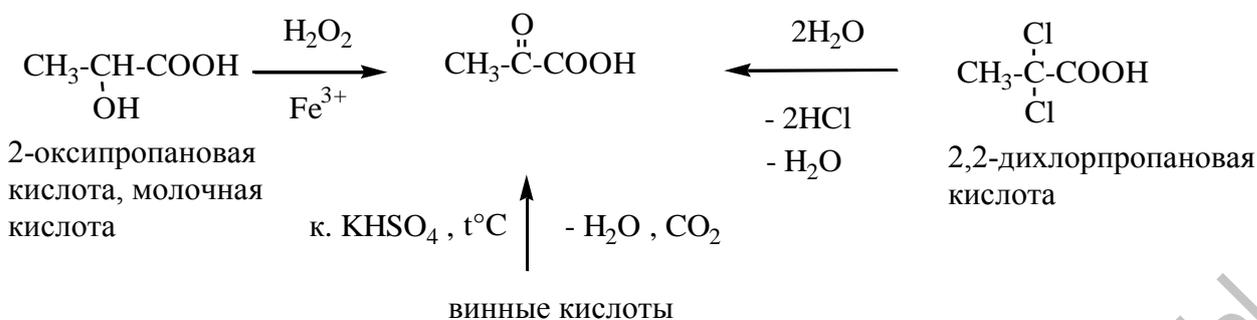


Методы получения оксокислот

1. Глиоксиловая кислота



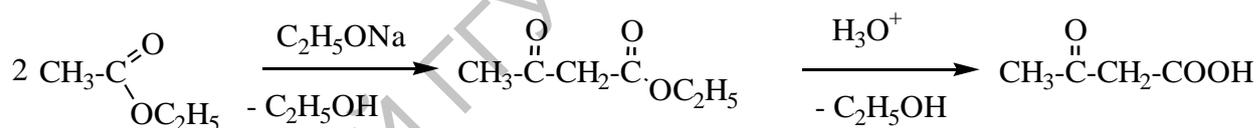
2. Пировиноградная кислота



нитрил 2-оксипропановой
кислоты, нитрил
пировиноградной
кислоты

3. Ацетоуксусная кислота

Для синтеза этилового эфира ацетоуксусной кислоты или ацетоуксусного эфира (тривиальное название) используют реакцию сложноэфирной конденсации по Кляйзену (аналог альдольной конденсации), далее после гидролиза сложного эфира получают кислоту.



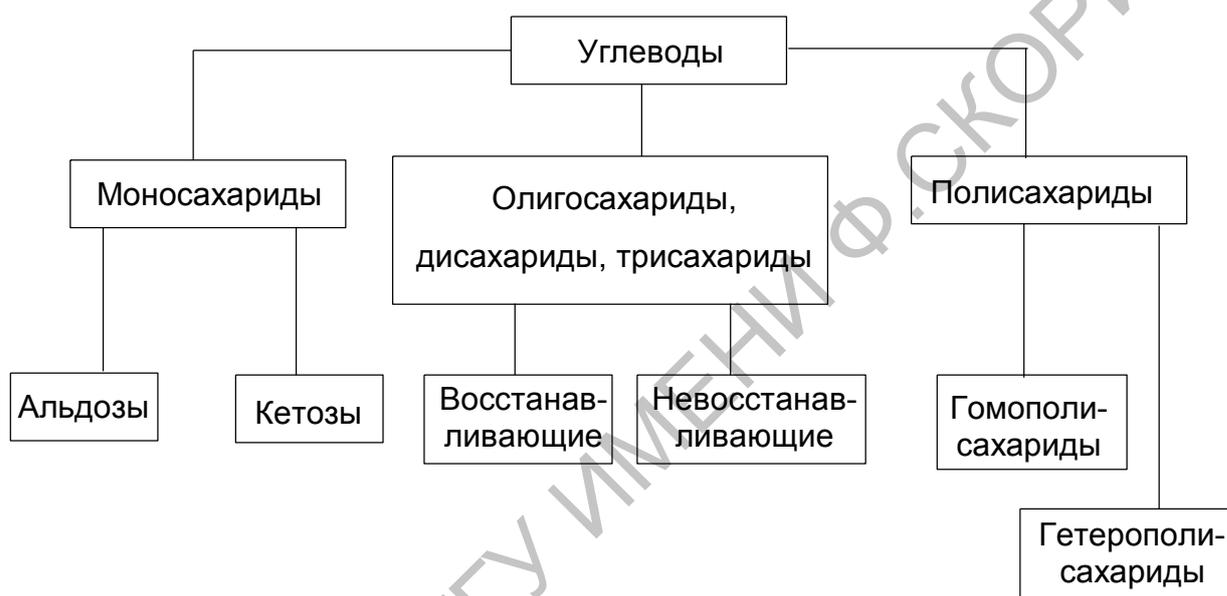
этил 3-оксобутаноат,
ацетоуксусный эфир

Тема 9: Углеводы. Моносахариды

1. Углеводы: общая характеристика, классификация
2. Изомерия моносахаридов
3. Химические свойства моносахаридов
4. Природные гликозиды: кониферин, сирингин

1. Углеводы: общая характеристика, классификация

Углеводы обычно подразделяют по способности к гидролизу на *моносахариды*, *олигосахариды* и *полисахариды* (схема):



Моносахариды не гидролизуются, а олиго- и полисахариды, способные к гидролизу, можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов.

Моносахариды – это простые углеводы или монозы. Моносахариды не могут гидролизироваться и превращаться в более простые углеводы.

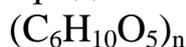
Химический состав моносахаридов выражается общей формулой:



По числу углеродных атомов (n) в молекуле моносахариды (монозы) подразделяются на *триозы* (C_3), *тетрозы* (C_4), *пентозы* (C_5), *гексозы* (C_6) и т.д. Окончание *-оза* указывает на принадлежность вещества к классу углеводов.

Полисахариды – это сложные углеводы или полиозы, построенные из большого числа остатков моносахаридов (n).

Химический состав полисахаридов выражается общей формулой:



В свою очередь полисахариды делят на две группы:

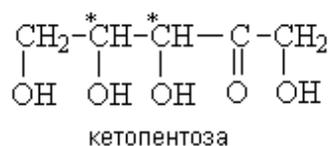
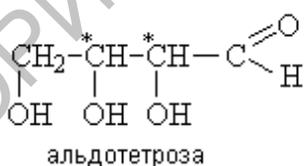
а) сахароподобные углеводы или олигосахариды (греческое "oligos" – немногий), в состав молекул которых входит от 3 до 20 остатков моносахаридов. При гидролизе олигосахаридов образуется соответствующее число тех же моносахаридов. К этой группе относятся, например дисахариды – сахароза, лактоза, целлобиоза и др.;

б) несахароподобные или высокомолекулярные полисахариды, образующиеся поликонденсацией моносахаридов. Полисахариды имеют молекулярную массу от 10^4 до 10^9 . Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию соответствующих моносахаридов. Полисахариды, состоящие из остатков моносахарида одного вида, называются *гомополисахаридами*. Если полисахарид состоит из моносахаридов двух видов или более, его называют *гетерополисахаридом*. К высокомолекулярным полисахаридам (гомополисахаридам) относятся, прежде всего, крахмал, гликоген, клетчатка.

В моносахаридах неразветвленная цепь атомов углерода включает от 3 до 10 атомов. В природе распространены и имеют наибольшее значение пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$. По химическому строению различают:

- **альдозы** – моносахариды, содержащие альдегидную группу;
- **кетозы** – моносахариды, содержащие кетонную группу (как правило, в положении 2).

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на **триозы, тетрозы, пентозы, гексозы** и т. д. Обычно моносахариды классифицируют с учетом сразу двух этих признаков, например:



2 Изомерия моносахаридов

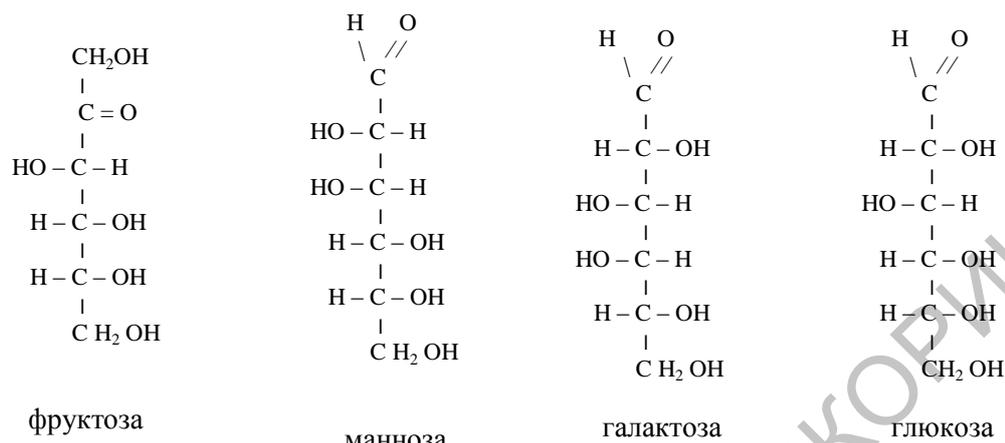
Для моносахаридов как гетерофункциональных соединений характерны разнообразные виды изомерии.

Структурная изомерия – изомерия характера функциональной группы. Функциональными изомерами являются альдозы и кетозы. В молекуле альдоз карбонильная группа входит в состав альдегидной группы, в молекуле кетоз – в состав кетогруппы.

Например, глюкоза и фруктоза являются функциональными изомерами.

Пространственная изомерия. Функциональные изомеры различаются и расположением гидроксильных групп, как это видно из

сравнения структур глюкозы и галактозы. Такие пространственные изомеры называются *диастереомерами*. Они различаются физическими и химическими свойствами.



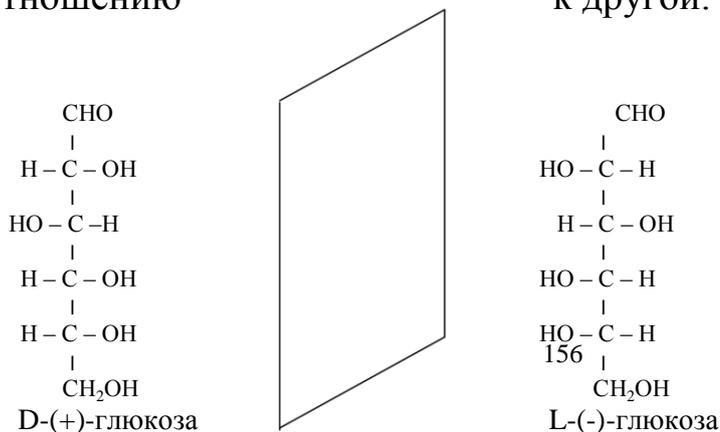
Оптическая изомерия. Для моносахаридов характерна оптическая изомерия (оптическая стереоизомерия). В молекулах моносахаридов содержатся асимметрические (хиральные) атомы углерода (C*), находящиеся в sp^3 -гибридизации и связанные с четырьмя различными атомами или группами. Оптические, или зеркальные, изомеры называют *энантиомерами*. Энантиомеры имеют идентичные физические и химические свойства. Число оптических стереоизомеров связано с числом асимметрических атомов углерода формулой $N = 2^n$.

Например, для альдогексоз карбонильной формы, где количество асимметрических атомов углерода (C*) равно четырем ($n = 4$), количество оптических изомеров равно 16 ($N = 2^4 = 16$) или 8 пар зеркальных изомеров (антиподов).

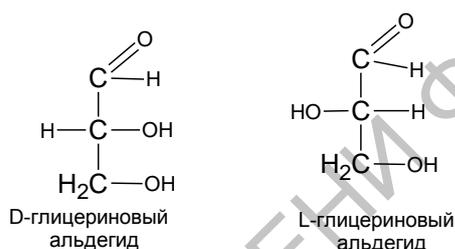
Для обозначения многочисленных стереоизомеров используют проекционные формулы, предложенные немецким ученым Эмилем Фишером.

В качестве обозначения противоположных конфигураций углеводов с одинаковыми названиями применяются буквы D и L, которые указывают принадлежность к двум рядам, например:

Поскольку молекулы моносахаридов построены несимметрично, то для них не существует оптически неактивных мезоформ. Так, известны D(+) – и L(-) – глюкоза, являющиеся зеркальными изображениями одной по отношению к другой.



Экспериментальный факт, фиксируемый поляриметром, вращения поляризованного света вправо обозначается знаком (+); вращение влево – знаком (-). Символы знаков D(+) – и L(-) могут очень часто не совпадать. Отношение изомеров к D- или L-ряду по предложению русского химика А.М. Розанова в 1906 году основано на получении моносахаридов из соответствующего оптически активного глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи. Молекула глицеринового альдегида имеет один асимметрический атом углерода (C*). Конфигурацию стереоизомера, у которого группа –ОН находится по правую сторону асимметрического атома углерода назвали D- глицериновый альдегид. Соответственно, зеркальное изображение D-глицеринового альдегида (антипода) назвали L-глицериновым альдегидом с группой –ОН, находящейся по левую сторону асимметрического атома углерода (C*).



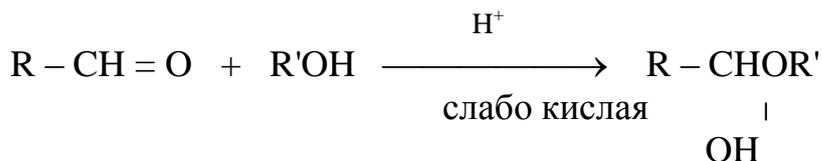
Моносахариды, полученные из D-глицеринового альдегида путем надстройки углеродной цепи со стороны альдегидной группы, условились относить к D-ряду независимо от знака вращения поляризованного света. Соответственно, моносахариды, полученные из L-глицеринового альдегида, относят к L-ряду. На схеме 2 приведены альдозы D-ряда, образованные из D-глицеринового альдегида. Такое же число альдогексоз существует и для L-ряда.

Все моносахариды растительного происхождения относятся к D-ряду.

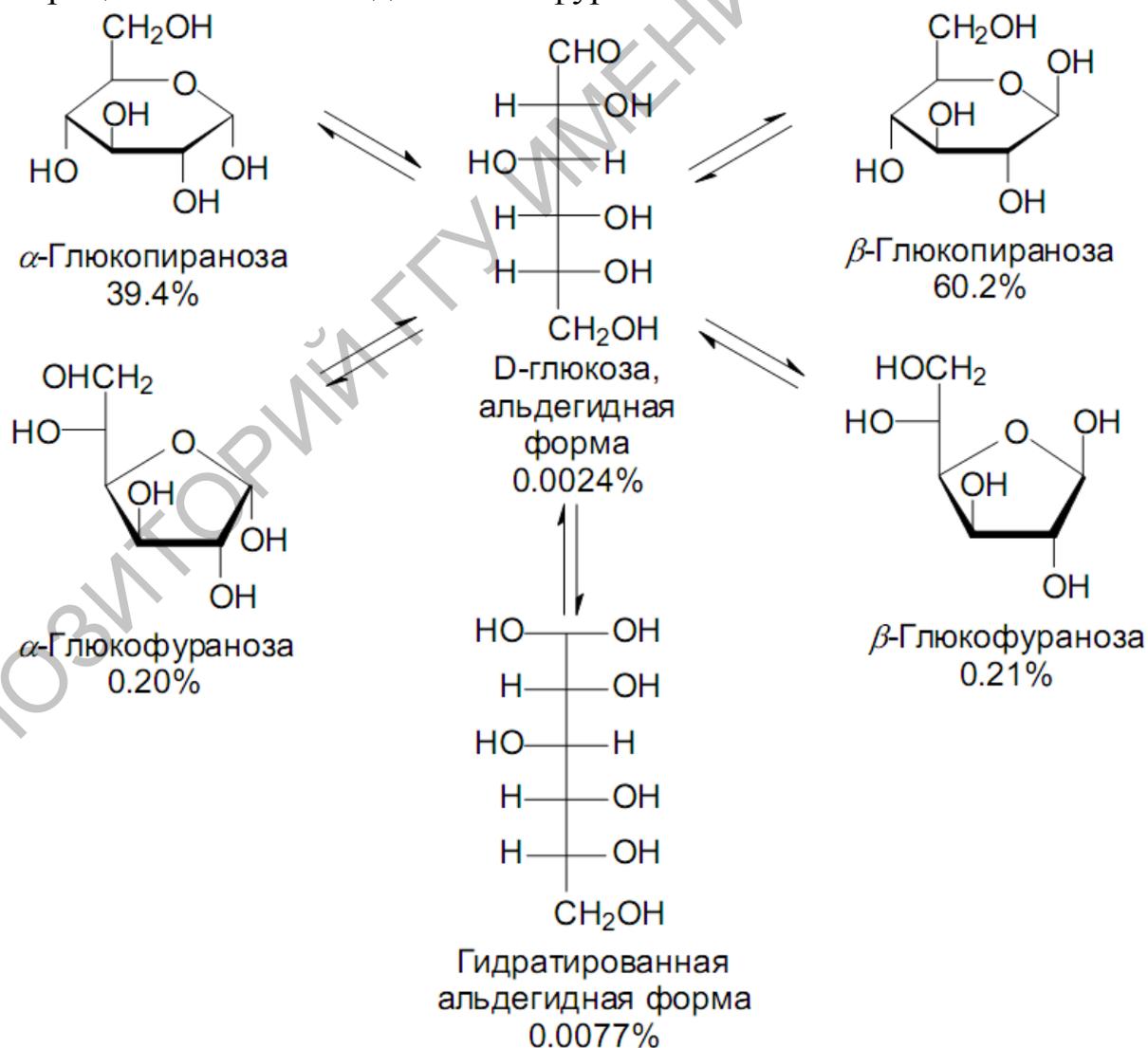
Кольчато-цепная (цикло-оксо-) таутомерия. Изображенные линейными формулами альдозы во многом не отражают физические и химические свойства моносахаридов. Такие структуры возможны в растворах и то в незначительных количествах (тысячные доли процента). Так в УФ- и ИК-спектрах моносахаридов отсутствуют полосы поглощения, характеризующие карбонильную группу. Гексозы, например глюкоза, не дают реакций типичных для альдегидной группы, в частности, не обесцвечивают раствор фуксинсерной кислоты, не вступают в реакции с бисульфитом натрия и др.

Как показал А.А. Колли (русский химик-органик), в глюкозе, как и в других альдогексозах, не четыре, а пять гидроксильных групп. Колли предложил для всех моносахаридов циклические структуры. Появление пятого гидроксильного атома, названного гликозидным, является следствием

внутримолекулярной реакции между карбонильной группой и одним из гидроксильных моносахарида. Известно, что взаимодействие альдегидов со спиртами приводит к образованию полуацеталей.



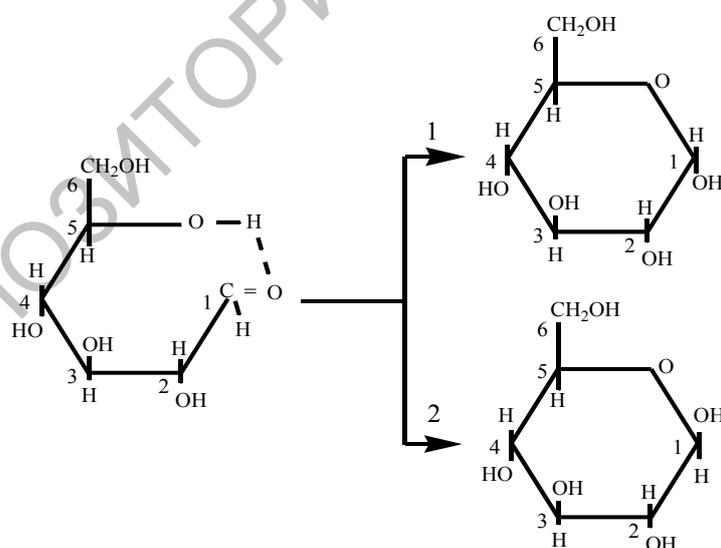
Например, образование полуацетальной формы глюкозы происходит вследствие взаимодействия альдегидной группы с гидроксильной группой при пятом атоме углерода, в результате образуется шестичленный цикл - глюкопираноза (название от гетероцикла пиран), состоящий из пяти атомов углерода и одного атома кислорода. Если же цикл образуется с участием гидроксильной группы при четвертом атоме углерода, то образуются производные пятичленного кислородсодержащего гетероциклического соединения - фурана.



Таким образом, пятичленные монозы называются фуранозами, а шестичленные пиранозами. Возникновение циклических структур, существование которых предвидел Колли, обусловлено γ - и δ -оксициклотаутомерией.

Для более реального изображения моносахаридов как циклических полуацеталей используют перспективные формулы, предложенные в 1925 году английским химиком-органиком, лауреатом Нобелевской премии Н. Хеуорсом. Для перехода от проекционных формул Фишера к перспективным формулам Хеуорса поступают следующим образом. Все группы, которые в проекционной формуле Фишера расположены слева от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются сверху, а те группы, которые расположены в проекционной формуле Фишера справа от углеродного скелета, в формуле Хеуорса располагаются внизу. При этом гликозидный гидроксил может располагаться под плоскостью цикла рядом с гидроксильной группой при втором атоме углерода (в *цис*-положении). Такая структура отвечает α -D-глюкопиранозе (формула 1). Равновероятно, что в процессе образования полуацетала может возникнуть структура, в которой гликозидный гидроксил может находиться в *транс*-положении по отношению к гидроксильной группе при втором атоме углерода, т.е. располагаться над плоскостью цикла. Такая структура отвечает β -D-глюкопиранозе (формула 2). α -D- и β -D-глюкопиранозы являются *аномерами* (от греческого *ано* – вверх). Аномеры – это изомеры циклических форм углеводов, отличающихся пространственным расположением гликозидных (полуацетальных) гидроксильных групп по отношению к плоскости цикла.

Циклические формулы углеводов изображают, по предложению Хеуорса, перспективными формулами.



D-глюкоза
(карбонильная форма)

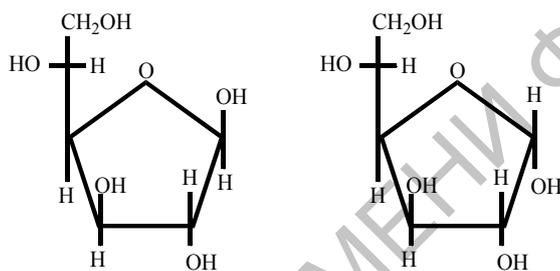
1 - α -D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +112^0$

2 - β -D-глюкопираноза, $[\alpha]_D = +18,7^0$

Присоединение гидроксила к карбонильной группе превращает ее атом углерода в асимметрический атом, следовательно, число оптических изомеров увеличивается в 2 раза: $N = 2^5 = 32$.

Аномеры α -D- и β -D-глюкопиранозы одновременно являются диастереомерами (пространственными изомерами), которые различаются свойствами, прежде всего, величинами углов удельного вращения $[\alpha]_D$ поляризованного света. Оба изомера вращают поляризованный свет вправо, но на разные по величине углы. Поэтому глюкозу иногда называют декстрозой (от латинского *dexter* – правый).

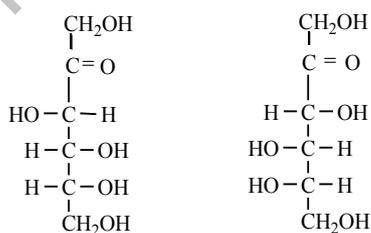
Если в процессе образования полуацетала участвовала гидроксильная группа при четвертом атоме углерода, то образуются α -D-глюкофураноза и β -D-глюкофураноза.



β -D-глюкофураноза

α -D-глюкофураноза

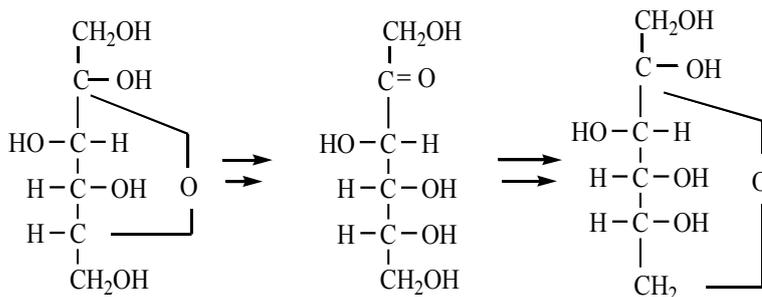
Проекционные формулы Фишера для фруктозы имеют следующий вид:



D-(-)-фруктоза

L-(+)-фруктоза

Образование циклических структур в случае D-фруктозы можно отобразить следующей схемой:



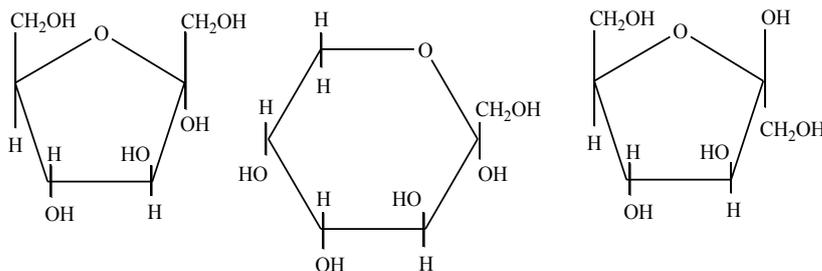
α -D-фруктофураноза

D-фруктоза

α -D-фруктопираноза

(открытая форма)

Используя выше приведенное правило, переходим к перспективным формулам Хеурса:



α -D(-)-фрукто-
фураноза
 $[\alpha]_D = -63,6^0$

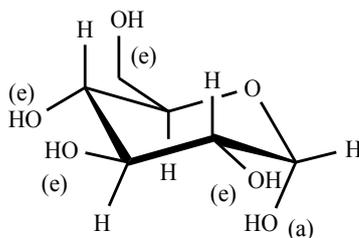
α -D-фруктопираноза

β -D(-)-фрукто-
фураноза
 $[\alpha]_D = -135,5^0$

α -D-фруктофураноза и β -D-фруктофураноза являются аномерами. В водных растворах фруктоза вращает поляризованный свет влево, поэтому ее еще называют левулеза.

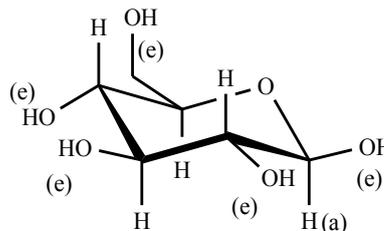
Конформационная изомерия. Для моносахаридов полуацетальной структуры характерна конформационная (поворотная) изомерия, обусловленная различным расположением в пространстве атомов углерода, водорода и гидроксильных групп. Конформации (конформеры) полуацетальных моносахаридов представляют собой стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии, способные к различному превращению путем инверсии, выражающейся в выгибании и вращении вокруг σ -связей.

Циклы в ряду альдопираноз, подобно циклогексановому кольцу не плоские и существуют в виде нескольких (восьми) конформеров, среди которых термодинамически наиболее устойчивыми являются конформации кресла. α -D- и β -D-глюкопираноза представляют собой кресловидные структуры, изображаемые конформационными формулами 1 и 2 соответственно.



(1)

α -D-глюкопираноза



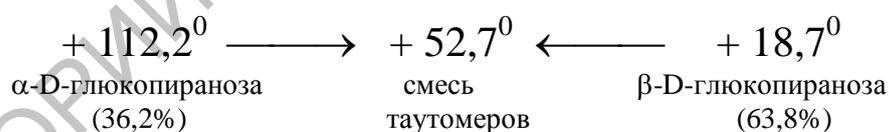
(2)

β -D-глюкопираноза

По сравнению с α -D-глюкопиранозой (1), β -D-глюкопираноза (2) термодинамически более устойчива и количественно преобладает в растворе равновесной смеси. В глюкопиранозе (2) все гидроксильные группы расположены экваториально, между ними конформационные силы отталкивания сведены к минимуму. В то время, как существование некоторой доли конформера (1) стерически менее выгодно из-за расположения гликозидного гидроксила в аксиальном положении. В α -D-глюкопиранозе имеет место так называемый аномерный эффект Δ^2 , являющийся следствием диполь-дипольного отталкивания между гетерокислородом цикла и гликозидным гидроксильной группой, вынужденным занять аксиальное положение (а).

В кристаллическом состоянии моносахариды существуют исключительно в виде циклических полуацеталей. При растворении в воде или действии химических реагентов происходит таутомеризация, в результате которой образуются открытые формы (карбонильные структуры), переходящие в пиранозные или фуранозные формы моносахаридов.

Пространственные изменения структуры после растворения называются *мутаротацией* моносахарида. Ход мутаротации можно проследить по изменению оптической активности, величины удельного угла вращения раствора моносахарида (схема 3). На схеме 3 показаны таутомерные превращения глюкозы. Процесс мутаротации ускоряется добавками к раствору небольших количеств аммиака. Так, угол вращения свежеприготовленного раствора α -D-глюкопиранозы, равный $+112,2^\circ$, постепенно уменьшается, доходя до величины равной $+52,7^\circ$.

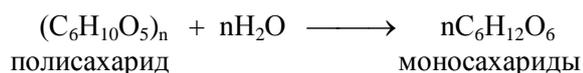
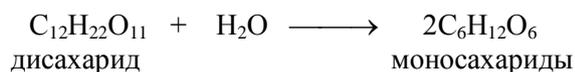


Аналогично угол удельного вращения свежеприготовленного раствора β -D-глюкопиранозы, равный $+18,7^\circ$, со временем возрастает, доходя до величины равной $+52,7^\circ$. В обоих случаях происходит мутаротация α -D- и β -D-глюкопиранозы соответственно. В результате в растворе устанавливается равновесная смесь, состоящая из α -D-глюкопиранозы (36,2%) и из термодинамически более устойчивой β -D-глюкопиранозы (63,8%).

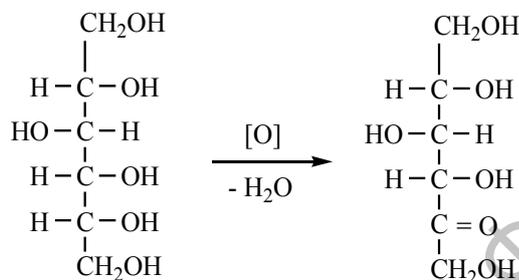
Методы получения моносахаридов

Как уже отмечалось, углеводы различной сложности образуются естественным путем в растениях в процессе фотосинтеза. Химически моносахариды получают одним из следующих методов.

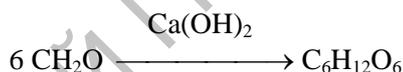
1. Ферментативный или кислотный гидролиз ди- и полисахаридов:



2. Неполное химическое или ферментативное окисление многоатомных спиртов. Например, при биологическом окислении под влиянием *Acetobacter xylinum* D-сорбит окисляется в L-сорбозу:



3. Конденсацией альдегидов и кетонов в слабощелочной среде. В принципе этим путем из простейшего альдегида – формальдегида – реакцией альдольной конденсации можно получить моносахариды, а из них – ди- и полисахарид. Этот чисто химический метод синтеза углеводов впервые в истории химии осуществил А.И. Бутлеров в 1861 году. Взаимодействием формальдегида (формалина) с известковой водой Бутлеров получил сахаристое вещество, которое он назвал метилениан.



Потом было установлено, что метилениан представляет собой смесь различных моносахаридов.

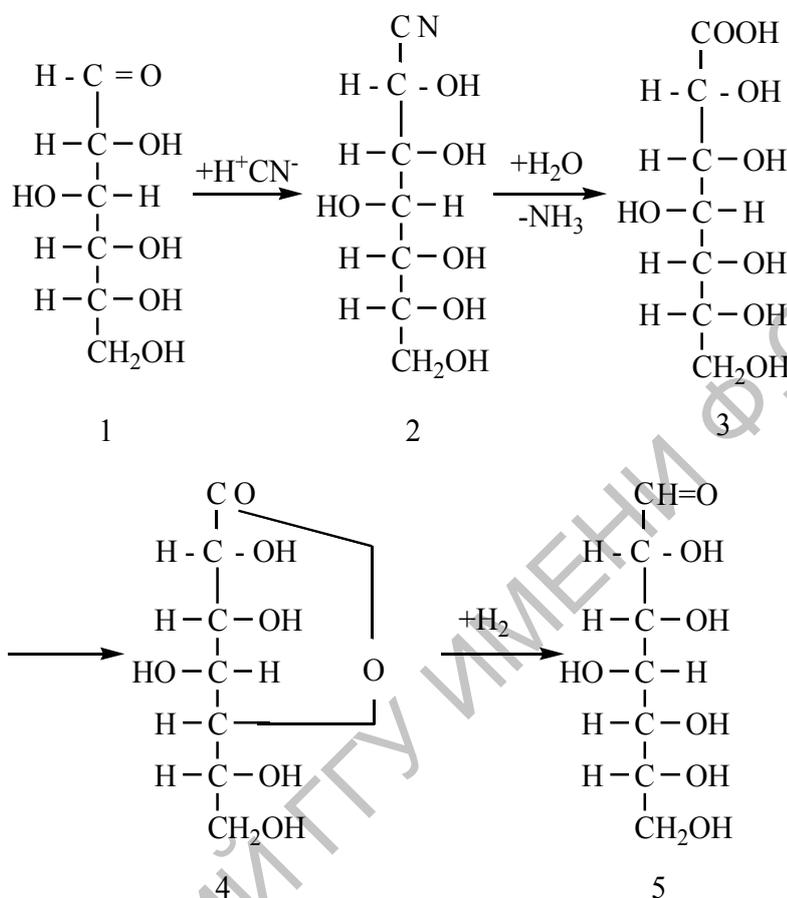
4. Методом циангидринового синтеза из низших моносахаридов можно получать моносахариды с более длинной углерод-углеродной цепью.

3 Химические свойства моносахаридов

Реакции карбонильных цепных форм. Как уже отмечалось, карбонильные цепные формы моносахаридов в незначительных количествах возникают при их растворении в воде. В этом случае карбонильные группы моносахаридов вступают в характерные для них реакции.

а) Присоединение циановодорода (HCN) - оксинитрильный синтез. Альдозы и кетозы легко вступают в реакцию присоединения циановодорода, образуя оксинитрилы, которые легко гидролизуются в

гликоновые кислоты. При этом к карбонильному углероду присоединяется нитрильная группа (группа CN), а к карбонильному кислороду – протон. Например, глюкоза, присоединив HCN, образует оксинитрил. Последний при гидролизе может быть превращен в оксикислоту, которая после дегидратации образует лактон. Наконец, при восстановлении этого лактона получается альдогептоза.



1 – глюкоза; 2 – оксинитрил; 3 – оксикислота;
4 – лактон; 5 – альдогептоза

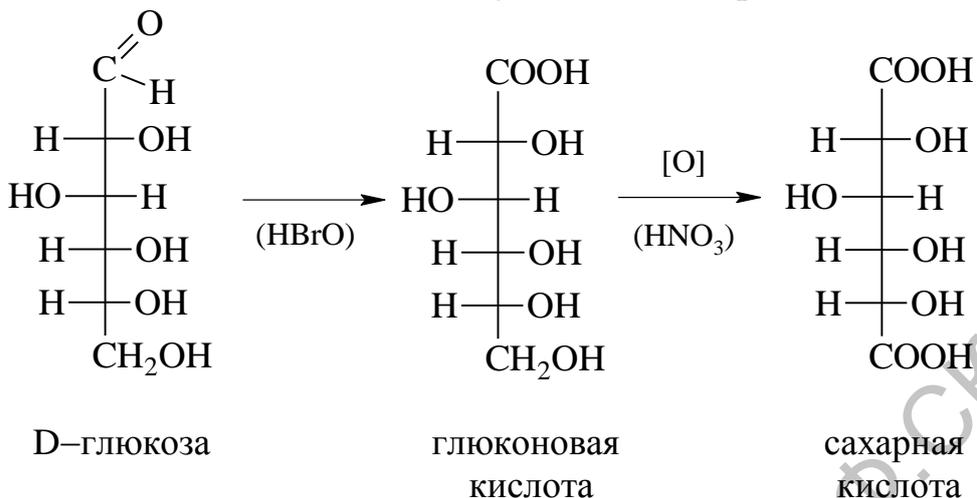
Таким образом, методом оксинитрильного синтеза из глюкозы получается гептоза, у которой углеродная цепь длиннее на один атом углерода. Оксинитрильный синтез является методом получения высших моносахаридов из низших.

б) Окисление моносахаридов

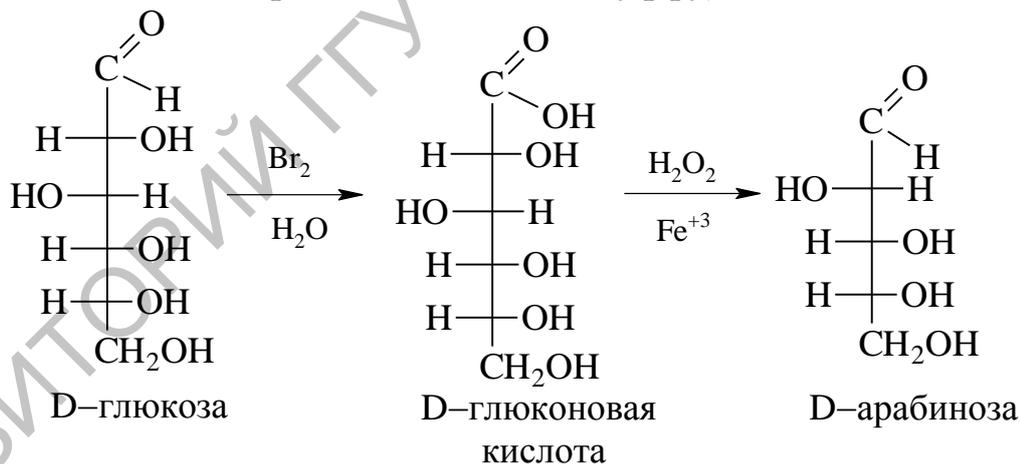
Моносахариды легко и избирательно окисляются различными окислителями в слабокислой и нейтральной среде, образуя продукты различной глубины окисления.

В кислой среде мягкие окислители, например бромноватистая кислота (бромная вода) ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$), уже при комнатной температуре окисляют только альдегидную группу альдоз, превращая их в одноосновные кислоты. Например, D-глюкоза окисляется бромной водой

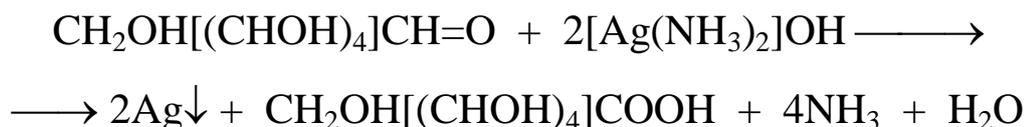
в D-глюконовую кислоту. Более сильные окислители (концентрированная азотная кислота – HNO_3) кроме альдегидной группы окисляет первичную спиртовую группу в карбоксил. При этом из альдогексоз получают двухосновные оксикислоты, которые носят общее название глюконовых кислот. Так, из глюкозы получается глюконовая или сахарная кислота.



Если альдозу (глюкозу) сначала окислить в глюконовую кислоту, которую затем окислить пероксидом водорода в присутствии ацетата железа (III), то происходит декарбоксилирование и дегидратация глюконовой кислоты за счет соседнего с карбоксилем гидроксильной группы. В результате получается альдоза (D-арабиноза) с более короткой углеродной цепью (деградация альдоз по Рuffу).

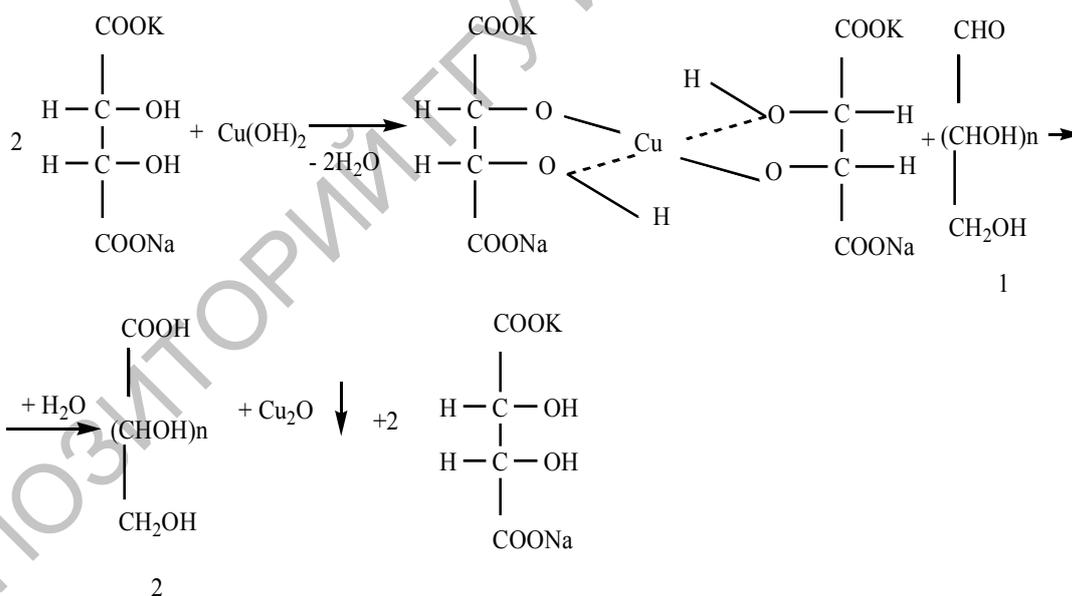


При нагревании раствора моносахарида в щелочной среде в присутствии таких окислителей, как оксид серебра или оксид меди (II), последние восстанавливаются соответственно до металлического серебра и оксида меди (I). Этими реакциями пользуются для качественного и количественного определения моносахаридов. Окисление альдоз (глюкозы) аммиачным раствором гидроксида серебра, так называемая реакция "серебряного зеркала", описывается следующими реакциями:



Реакцию "серебряного зеркала" используют в технике для серебрения стекол в производстве зеркал.

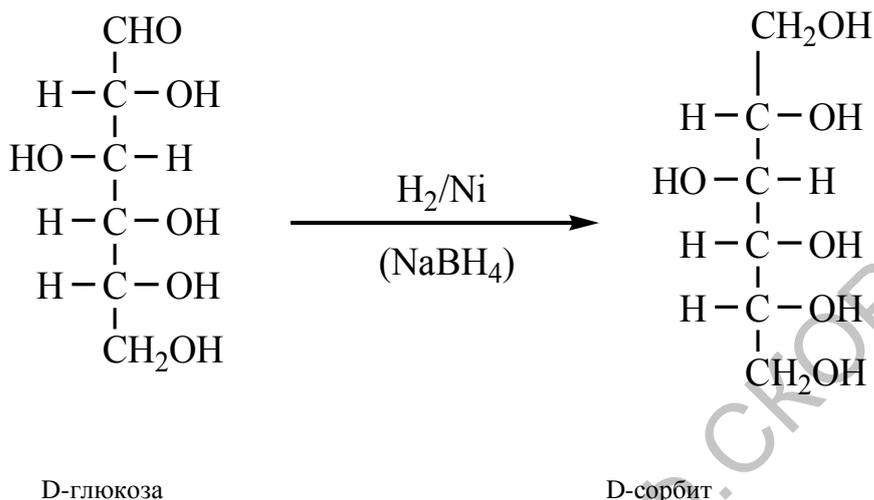
Окисление соединениями меди (II) в виде реактива Фелинга (Г.Х. Фелинг – профессор, немецкий ученый в области органической химии и технологии) также дает альдоновые кислоты и приводит к количественному образованию красного осадка оксида меди (I). Реактив Фелинга готовят, смешивая раствор сульфата меди (раствор I) с раствором щелочи и сегнетовой соли (реактив II). При этом получается комплексное соединение синего цвета – реактив Фелинга, к которому добавляют раствор моносахарида. При этом окраска раствора Фелинга исчезает и выпадает красный осадок оксида меди (I).



в) Восстановление моносахаридов

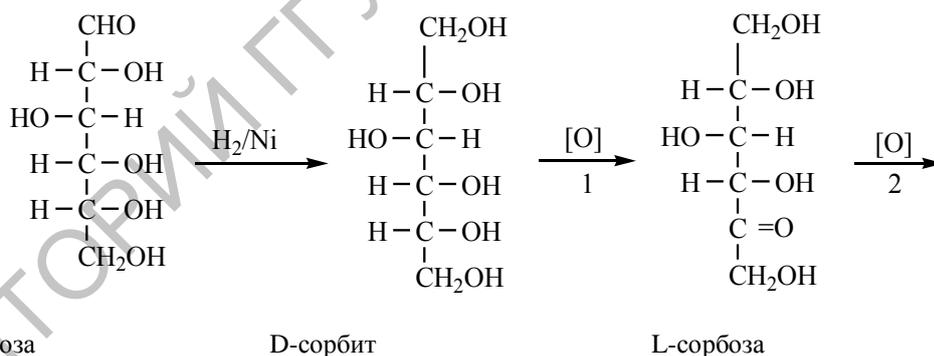
Восстановлением моносахаридов можно получать спирты. В качестве восстановителей применяют амальгаму натрия, каталитически возбужденный водород (катализаторы – никель, хромит меди; особенно

удобно использовать в качестве катализатора боргидрид натрия NaBH_4 , поскольку этот реагент растворим в воде и процесс можно вести в водном растворе). Практический интерес представляет процесс восстановления глюкозы в шестиатомный спирт сорбит.

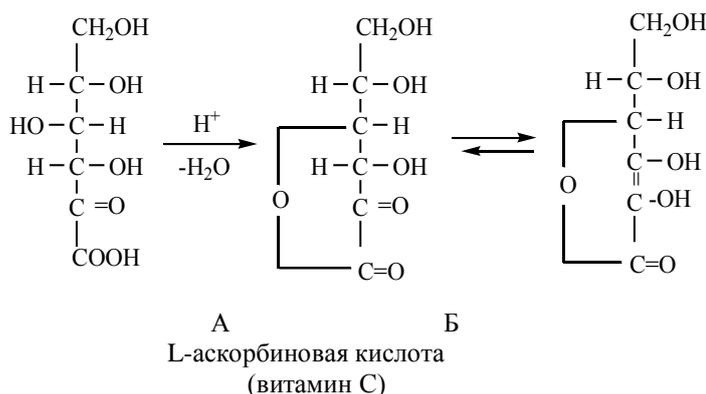


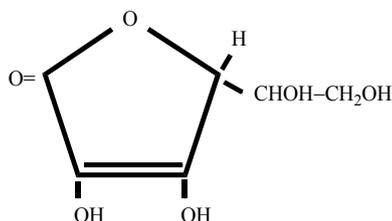
Сорбит (т.пл. 110°C) широко распространен в природе в растениях. Он вдвое менее сладок, чем сахар и используется как заменитель сахара для больных диабетом, а также для производства аскорбиновой кислоты.

L-аскорбиновая кислота известна под названием витамина С и по структуре химически близка к моносахаридам. Синтетически ее получают из глюкозы рядом превращений, которые можно изобразить следующими схемами:



1 – энзиматическое окисление
2 – окисление после защиты OH группы



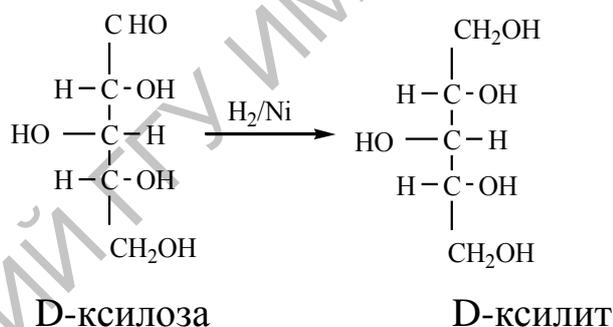


γ- лактон 2-кето-L-гулоновая кислота

Химическое название аскорбиновой кислоты γ- лактон -2,3-дегидро-L-гулоновая кислота. Она широко распространена в растительном мире (в плодах, овощах, иглах хвойных деревьев и др.). Впервые аскорбиновую кислоту выделил венгерский химик-органик Сент-Дьерди в 1928 году. Ее структура может быть выражена формулой А или Б. Аскорбиновая кислота играет важную роль в обмене веществ. Суточная потребность человека в витамине С около 100 мг.

Аскорбиновая кислота (т.пл. 190⁰С) хорошо растворяется в воде, имеет кисловатый вкус, оптически активна (имеет два асимметрических атома углерода С-2 и С-3), малоустойчива к окислителям, разрушается при нагревании.

Пятиатомный спирт ксилит получают восстановлением альдопентозы – ксилозы.



Ксилит (т.пл. 61⁰С) хорошо растворяется в воде, в два раза слаще сахара, нетоксичен, используется при диетическом питании, при диабете и ожирении. Кроме того, ксилит применяют в качестве пластификатора в производстве целлофана, в парфюмерной промышленности, бумажной промышленности и др.

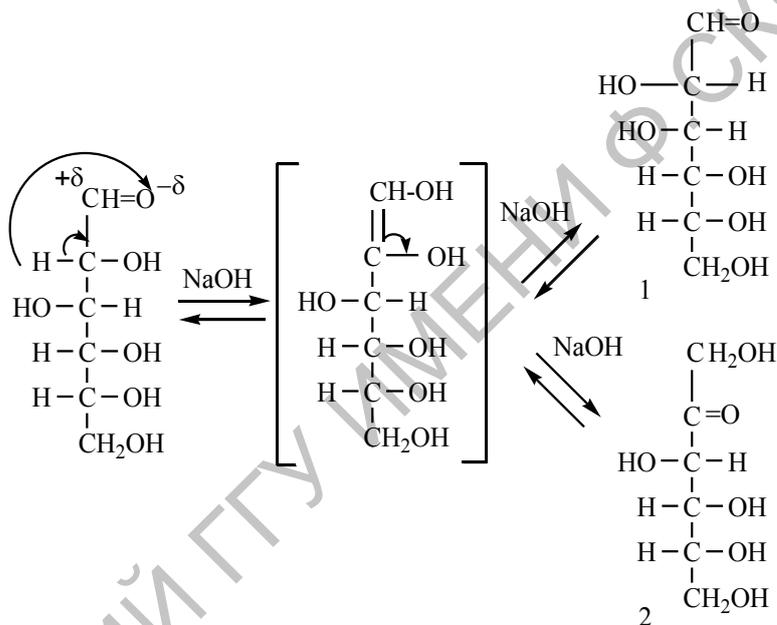
г) Действие щелочей на моносахариды

Концентрированные растворы щелочей (NaOH, KOH) осмоляют моносахариды. При этом получают продукты конденсации, полимеризации, расщепления углеродной цепи и др.

Разбавленные растворы щелочей и органические основания при обычной температуре вызывают процесс эпимеризации моносахарида. *Эпимеризация* – это изомеризация, при которой происходит изменение пространственного расположения групп у асимметрического атома углерода, расположенного непосредственно у карбонильной группы

моносахарида. Так, при действии слабощелочного раствора D-глюкоза превращается на 2,5% в D-маннозу и на 31% в D-фруктозу. В свою очередь, фруктоза в щелочном растворе эимеризуется в альдогексозы. Этим объясняется то, что растворы фруктозы восстанавливают аммиачный раствор гидроксида серебра и реактив Феллинга, хотя у фруктозы альдегидной группы нет.

Эпимеризация происходит, по-видимому, через стадию образования енольной формы (ненасыщенного двухатомного спирта). Карбонильные формы D-глюкозы и D-маннозы являются эпимерами, различающимися лишь расположением гидроксильных групп при втором атоме углерода. Эпимеризация моносахаридов происходит и в организмах под действием ферментов.



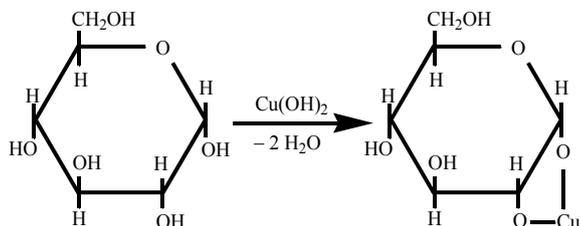
D-глюкоза енольная форма

1 – D-манноза; 2 - D-фруктоза

д) Реакции циклических форм моносахаридов

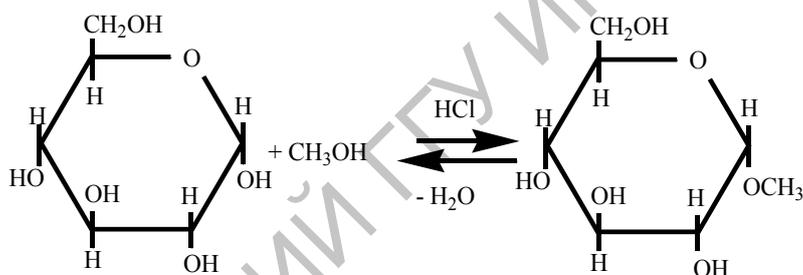
Моносахариды циклических структур являются многоатомными спиртами с более кислыми гидроксильными группами, чем группы OH в алканолах. Моносахариды вступают во многие реакции своими гидроксильными группами.

1. **Сахараты.** Реагируя с основаниями, моносахариды образуют алкоголяты, называемые сахаратами. Подобно глицерину, моносахариды растворяют гидроксид меди (II), образуя окрашенный в синий цвет комплекс сахарата меди. Эта реакция служит одним из доказательств многоатомности сахаратов.



2. **Гликозиды.** Под влиянием гетерокислородного атома активными, наиболее реакционноспособными, являются гликозидные гидроксилы. Производные сахаров, в которых гликозидная часть молекулы связана через атом кислорода (или другие гетероатомы, например атомы серы, азота) с группой *R* органического соединения, называются гликозидами. Органическая часть *R* называется агликоном.

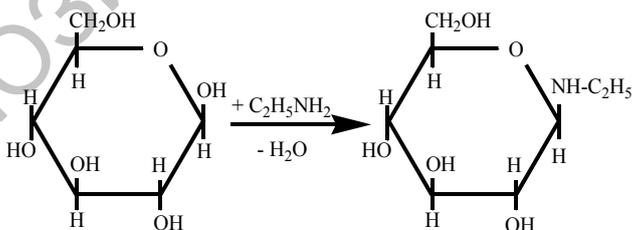
3. **Алкилирование моносахаридов.** Гликозидный гидроксил моносахаридов вступает в реакции этерификации с другими гидроксилсодержащими соединениями, образуя гликозиды. В присутствии минеральных кислот или ферментов гликозидный гидроксил реагирует со спиртами, образуя простые эфиры, называемые ацетальми. При этом остальные гидроксилы моносахарида остаются незатронутыми. В свою очередь гликозиды в отличие от простых эфиров легко гидролизуются ферментативно или в кислой среде, превращаясь в исходные моносахариды и соответствующие спирты. Например:



α -D-глюкопираноза

1-метил- α -D-глюкопиранозид

В реакциях с аминами гликозидный гидроксил замещается на аминогруппу, образуя N-гликозиды. Например:

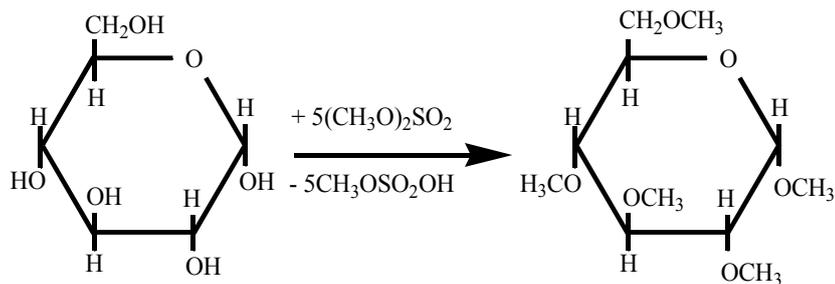


β -D-глюкопираноза

N-этил- β -D-глюкопиранозиламин

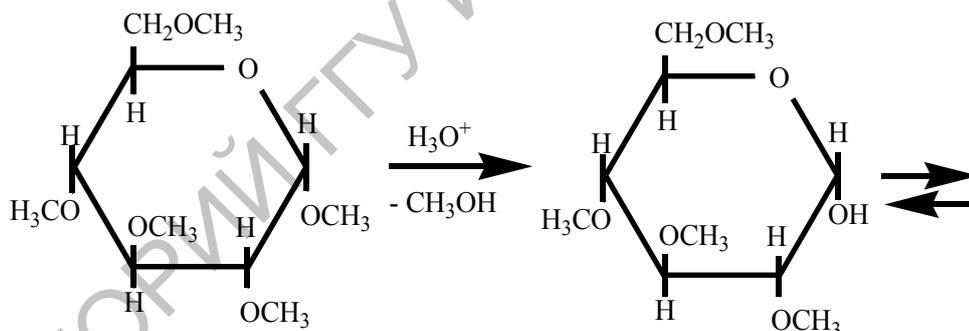
Гликозиды широко распространены в природе и имеют важное биологическое значение. В частности, гликозиды находятся во многих лекарственных растениях, которые используются в медицине. N-гликозиды (нуклеозиды) являются составными частями нуклеиновых

кислот. При действии на моносахариды более сильных алкилирующих агентов можно осуществить исчерпывающее алкилирование, при котором атомы водорода всех гидроксильных групп замещаются на алкильные группы. Например:

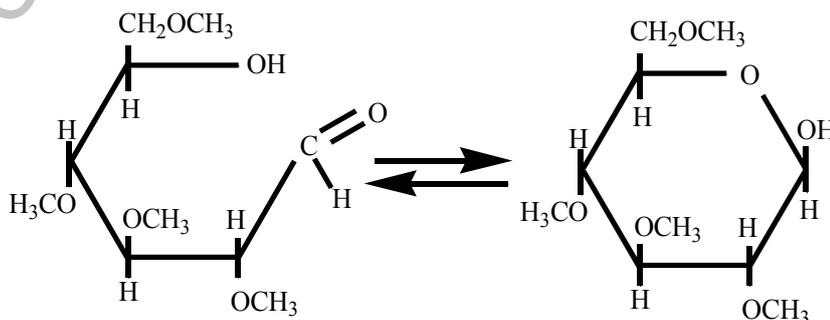


пентаметил- α -D-глюкопираноза
(или метил-2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза)

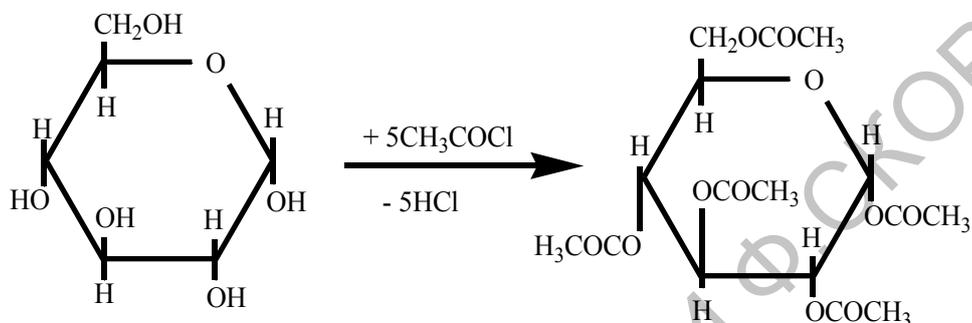
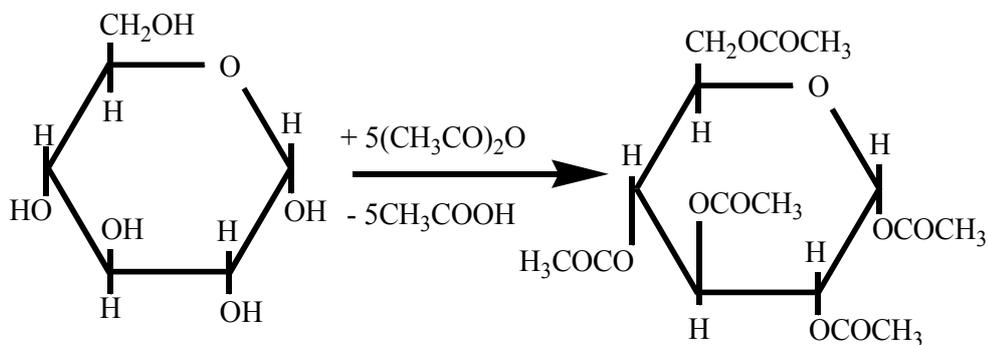
В пентаметилглюкопиранозе метильные группы различаются по химической активности. Именно, гликозидная метоксигруппа в отличие от остальных метоксигрупп легче подвергается кислотному и ферментативному гидролизу. При этом пентаметилглюкопираноза превращается в тетраметилглюкопиранозу. Последняя, имея гликозидный гидроксил, может изомеризоваться в альдегидную форму и затем в аномер.



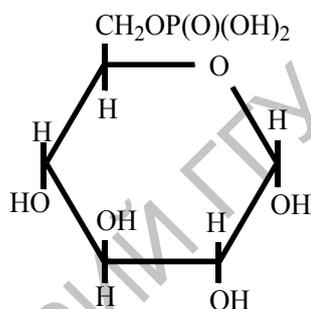
2,3,4,6-тетраметил- α -D-глюкопираноза



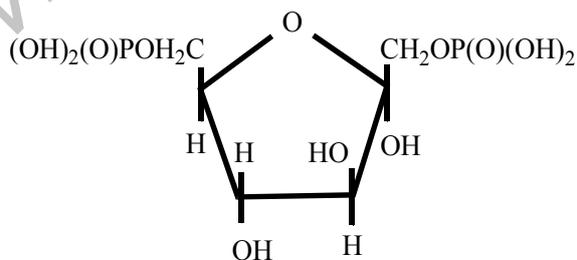
4. **Ацилирование.** Моносахариды при взаимодействии с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот образуют сложные эфиры. Например:



Особый интерес представляют сложные эфиры фосфорной кислоты глюкозы и фруктозы:



6-фосфат-D-глюкопиранозы



1,6-дифосфат-
-D-фруктофуранозы

Эти эфиры имеют большое значение, поскольку являются промежуточными продуктами биосинтеза углеводов в организмах растений, участвуют в процессах брожения углеводов и в других важных биологических процессах.

4 Брожение. Брожение или ферментация – процесс разложения углеводов на более простые соединения под влиянием ферментов, выделяемых микроорганизмами. В большинстве случаев брожение сопровождается выделением газообразных продуктов (CO_2 , H_2 и др.). В зависимости от образующихся главных продуктов различают следующие виды брожения: спиртовое, молочно-кислое, лимонно-кислое, масляно-кислое, глицериновое и др. Брожению подвергаются сахара с числом углеродных атомов, кратным трем. Особенно важное значение имеет

спиртовое брожение. Под влиянием энзима зимазы, содержащейся в дрожжах, и катализаторов гексозы бродят, образуя в качестве главного продукта этанол. Процесс изображается общей схемой:



В организме человека постоянно происходят процессы биохимического расщепления моносахаридов. Так, при сокращении мускулов в результате расщепления сахаров образуется молочная кислота.

Брожение широко используется в пищевой промышленности. Подробное изучение процессов брожения углеводов рассматривается в курсе биохимии.

Отдельные представители моносахаридов

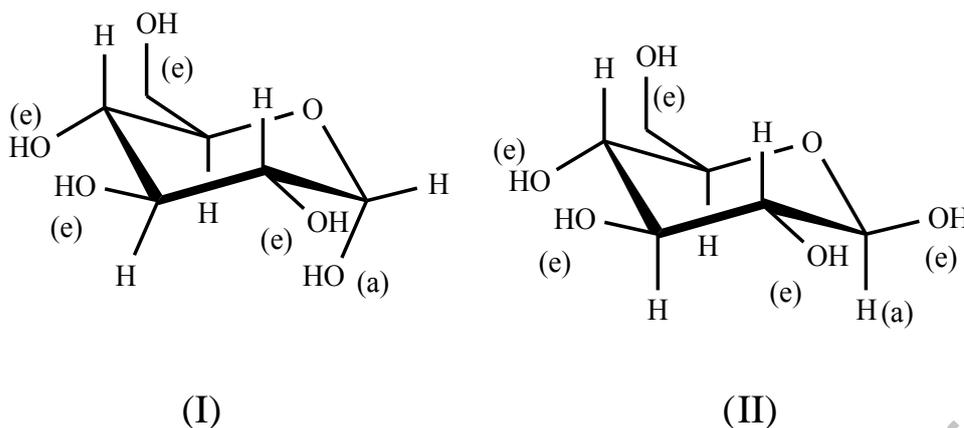
Среди многочисленных гексоз и пентоз особенно важное значение для человека и живой природы имеют следующие моносахариды.

Глюкоза. Глюкоза относится к важнейшим и наиболее распространенным углеводам как в свободном виде, так и в виде гликозидов (олиго- и полисахариды) и других производных. Глюкоза содержится в плодах, цветах и других частях растений, а также в животных организмах. Например, в крови человека содержится 0,08-0,11% (20-25 г) глюкозы.

Глюкоза известна под названием виноградный сахар или декстроза (вследствие (+)-вращения плоскости поляризованного света). Открытие глюкозы связывают с именем лондонского врача У. Праута. В чистом виде глюкозу получил в 1811 году адъюнкт Петербургской академии наук К.С. Кирхгоф (русский химик, академик), показавший, что при действии на крахмал разбавленной горячей серной кислоты образуется кристаллическая глюкоза. Несколько позже (1819 г.) французский химик А. Браконно получил чистую глюкозу действием также разбавленной кислоты на древесные стружки (гидролиз целлюлозы). В настоящее время глюкозу в промышленности получают гидролизом крахмала или клетчатки.

Глюкоза – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, из которой кристаллизуется в виде моногидрата $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сладость глюкозы составляет 0,6 сладости сахара. По структуре D-глюкоза имеет пиранозную форму, в которой практически все объемные группы занимают экваториальное положение. D-глюкоза существует в двух стереоизомерных формах (I) и (II). Безводная α -D-глюкоза (I) имеет т.пл. 146°C и угол удельного вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_{\text{D}} = +19^\circ$. В водных растворах формы (I) и (II) подвергаются мутаротации. В результате в растворе существует динамическое

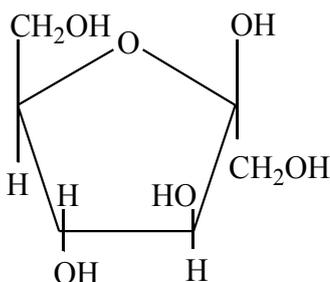
равновесие между формами (I) и (II) в соотношении 36:64 с углом удельного вращения $[\alpha]_D = +52,7^{\circ}$.



D-глюкоза – основной источник энергии, своего рода главное биологическое топливо, а ее главный потребитель – мозг, для которого глюкоза не менее важна, чем кислород. Человеческий мозг нуждается в 100-145 г глюкозы ежедневно. В медицине глюкозу используют как питательное вещество, которое легко усваивается организмом. В пищевой промышленности глюкоза применяется как заменитель тростникового сахара.

L-глюкоза – человеческим организмом не усваивается, получена синтетическим путем; т.пл. 142°C , $[\alpha]_D = -95,5^{\circ}$.

Фруктоза. Фруктоза также весьма распространенный в растительном мире моносахарид, который в свободном виде содержится в плодах, фруктах и др. Поэтому фруктозу называют фруктовым сахаром. Она входит в состав меда (~ 50%), а также является составной частью сложных углеводов (сахароза, инулин и др.). Фруктоза обладает сильным левым вращением, поэтому ее еще называют левулеза. Известен один хорошо растворимый в воде кристаллический изомер – β -D-фруктофураноза с т.пл. $102-104^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = -133^{\circ}$.

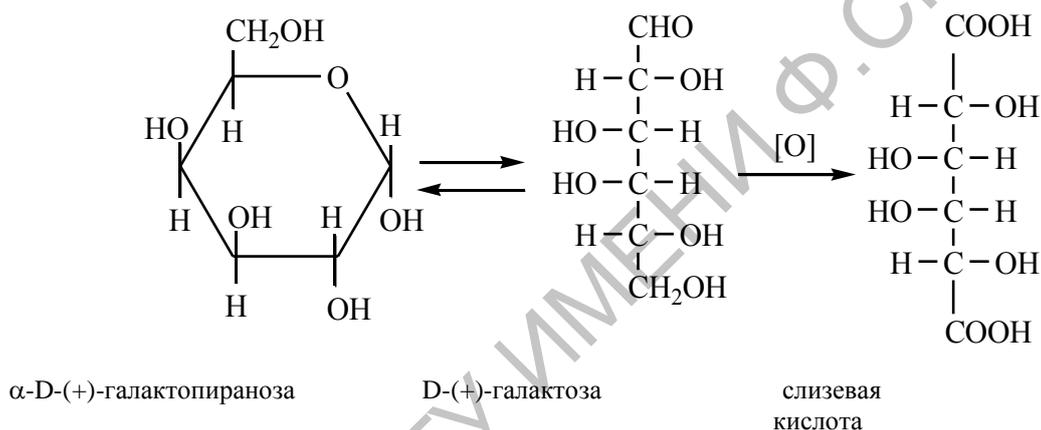


Фруктозу получают гидролизом сахарозы или эпитимеризацией D-глюкозы при действии щелочей. Фруктозу можно обнаружить реакцией Ф.Ф. Селиванова (1887 г.) нагреванием пробы с концентрированной соляной кислотой и резорцином. При этом фруктоза превращается в 5-

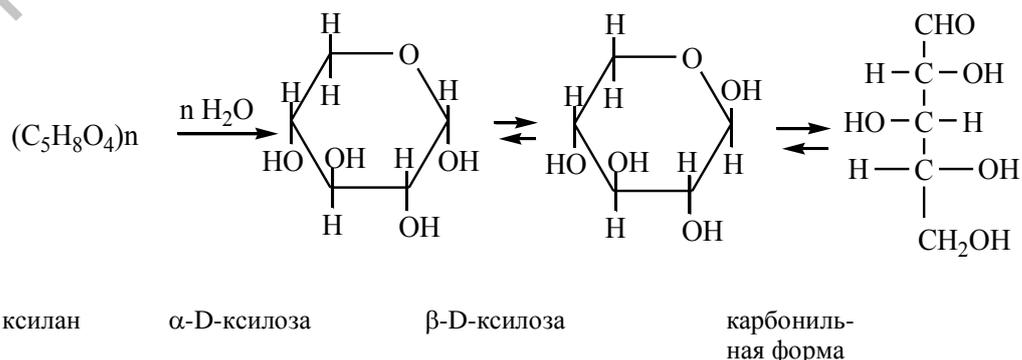
оксиметилфурфурол, который с резорцином дает характерное вишнево-красное окрашивание.

Фруктоза в 1,5 раза слаще сахарозы и в 3 раза слаще глюкозы, хорошо усваивается организмом. Вкус меда обусловлен главным образом фруктозой. Следует отметить, что фруктофуранозы практически не имеют сладкого вкуса, а носителем его является β -D-фруктопираноза.

Галактоза. В природе галактоза встречается как в свободном виде, так и в составе сложных сахаров, например в составе молочного сахара (лактоза), из которого ее получают гидролизом. Обычно галактоза имеет форму правовращающего α -D-(+)-галактопиранозида, кристаллы с т.пл. 167°C , $[\alpha]_{\text{D}} = +150,7^{\circ}$. При окислении азотной кислотой галактоза превращается в слизевую кислоту (т.пл. 213°C). Эта реакция является качественным и количественным способом определения галактозы.

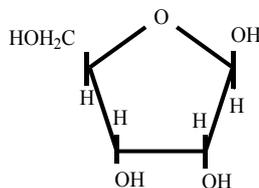


Ксилоза. Среди пентоз ксилоза имеет наибольшее значение. В природе распространена D-(+)-ксилоза, так называемый древесный сахар. Ксилоза является составной частью полисахаридов ксиланов, содержащихся в древесине, соломе, отрубях, шелухе подсолнечника и др., из которых она может быть получена кислотным гидролизом. Кристаллическая ксилоза существует в виде α -D-(+)-ксилопиранозы (т.пл. 145°C , $[\alpha]_{\text{D}} = +93,6^{\circ}$) и β -D-(-)-ксилопиранозы (т.пл. 143°C , $[\alpha]_{\text{D}} = -79,3^{\circ}$), которые в водном растворе вследствие мутаротации образуют равновесную смесь α -D- и β -D-ксилоз с удельным углом вращения плоскости поляризованного света $[\alpha]_{\text{D}} = -18,8^{\circ}$.

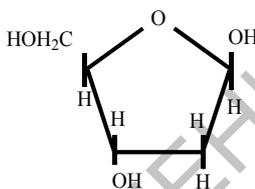


Ксилоза легко усваивается организмами животных, ее сладость составляет 0,4 сладости сахарозы.

Рибоза. Рибоза входит в состав жизненно важных природных полимеров – нуклеиновых кислот, из которых она может быть получена гидролизом. Рибоза содержится также в некоторых коферментах, гликозидах и антибиотиках. β -D-(-)-рибофураноза легко растворима в воде, имеет следующую структуру:



Дезоксирибоза. Дезоксирибоза представляет собой пентозу общей формулы $C_5H_{10}O_4$. Структурная формула 2-дезоксид- β -D-рибофуранозы имеет следующий вид:



Дезоксирибоза является обязательной частью молекулы ДНК, играющей важную роль в биосинтезе белков и передаче наследственной информации.

4. Природные гликозиды: кониферин, сирингин

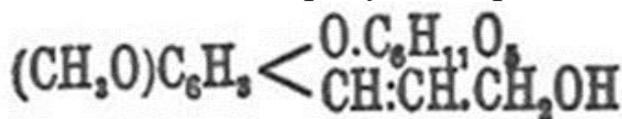
Гликозиды — органические соединения, молекулы которых состоят из двух частей: углеводного (пиранозидного или фуранозидного) остатка и неуглеводного фрагмента (т. н. агликона). В качестве гликозидов в более общем смысле могут рассматриваться и углеводы, состоящие из двух или более моносахаридных остатков. Преимущественно кристаллические, реже аморфные вещества, хорошо растворимые в воде и спирте.

Гликозиды представляют собой обширную группу органических веществ, встречающихся в растительном (реже в животном) мире и/или получаемых синтетическим путём. При кислотном, щелочном, ферментативном гидролизе они расщепляются на два или несколько компонентов — агликон и углевод (или несколько углеводов). Многие из гликозидов токсичны или обладают сильным физиологическим действием, например, гликозиды наперстянки, строфанта и другие.

Роль и значение гликозидов в растениях выяснена недостаточно. Хотя гликозиды обладают различным химическим составом, соединения с меньшим молекулярным весом значительно чаще встречаются в природе. Так, например, фазеолюнатин (или лимарин), содержащийся в фасоли, найден среди семейств лютиковых, лилейных, молочайных.

Ещё более распространены в природе гликозиды ароматической природы, являющиеся фенолами или эфирами фенолов, например арбутин, метиларбутин, кониферин.

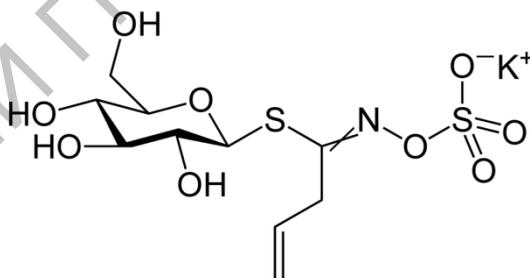
Кониферин ($C_{16}H_{22}O_8 \cdot xH_2O$) – фенольный гликозид. При ферментативном гидролизе распадается на глюкозид и конифериловый спирт $C_{10}H_{12}O_3$ - один из исходных продуктов при биосинтезе лигнина.



Кониферин

Находится в соке хвойных растений, найден также в свекле и спарже. Белое кристаллическое вещество, слабо растворимо в холодной, хорошо в горячей воде и спирте. Точка плавления $185^\circ C$. Водный раствор имеет горький вкус. Вращает влево (α) $D_{20} = -66,9$. Не действует на Фелингову жидкость. Растворяется в концентрированной серной кислоте с красным цветом; при прибавлении воды раствор дает смолу индиго - синего цвета. С фенолом и концентрированной соляной кислотой, особенно на солнечном свете, окрашивается в густой синий цвет.

Синигрин – органическое вещество, глюкозилат, О-тиогликозид, серосодержащий аминогликозид, один из компонентов семян чёрной (до 4 %) и сарептской горчицы, корней хрена и рапса, придаёт им жгучий вкус и специфический запах.



Синигрин

Представляет собой белое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, плохо в этаноле, не растворяется в диэтиловом эфире. Имеет температуру плавления $125-127^\circ C$. Оптически активное соединение, вращает плоскость поляризации влево.

Под действием фермента мирозина, который содержится в семенах горчицы гидролизуется с образованием молекулы глюкозы, аллилгорчичного масла (изороданистый аллил) и гидросульфата калия.

Тема 10: Олигосахариды. Полисахариды

1. Дисахариды как важнейшие природные представители олигосахаридов
2. Полисахариды: крахмал, целлюлоза, гемицеллюлоза

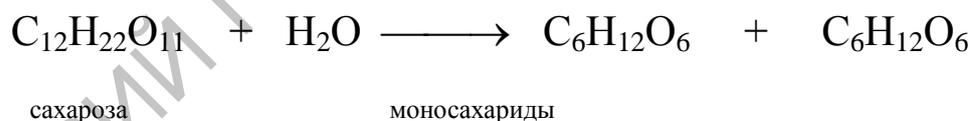
1. Дисахариды как важнейшие природные представители олигосахаридов

Олигосахариды представляют собой углеводы, построенные из небольшого (от 2 до 10) количества моносахаридов. Олигосахариды делят на ди-, три-, тетрасахариды и т.д. по числу остатков входящих в них моносахаридов. Олигосахариды имеют небольшую молекулярную массу, хорошо растворимы в воде, легко кристаллизуются, и, как правило, сладкие на вкус.

Дисахариды – наиболее распространенные олигомерные углеводы, встречающиеся в свободном виде в живых клетках. Олигосахариды большего размера чаще входят в виде компонентов в состав гликопротеинов.

Для метаболизма растений и животных большое значение имеют дисахариды и другие олигосахариды, состоящие из небольшого числа мономерных звеньев.

Дисахариды или биозы – сложные сахара общей формулы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Они относятся к группе олигосахаридов, которые при гидролизе образуют два моносахарида:



К важнейшим дисахаридам относятся сахароза, лактоза и целлобиоза.

По химической структуре дисахариды представляют собой гликозиды, образованные в результате отщепления молекулы воды от двух моносахаридов за счет гидроксильных групп по одному от каждого из них. При этом один из гидроксильных групп является гликозидным. По химическим свойствам биозы делят на *невосстанавливающие* и *восстанавливающие* сахара. Если отщепление молекулы воды произошло за счет гликозидных гидроксильных групп обеих молекул моносахаридов, то образуется невосстанавливающий дисахарид, называемый гликозидогликозидом.

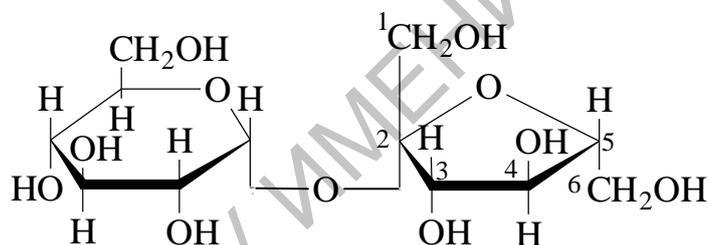
Такие дисахариды существуют только в циклических конфигурациях и не могут изомеризоваться в цепные карбонильные формы и, следовательно, не обладают восстановительными свойствами. В

частности, водные растворы гликозидгликозидных дисахаридов не дают реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивают реактив Фелинга, не подвергаются мутаротации. Типичным примером невосстанавливающего дисахарида является сахароза.

Если отщепление воды произошло за счет гликозидного гидроксила только одного из моносахаридов и негликозидного гидроксила другого моносахарида, то образуется восстанавливающий дисахарид, в котором один из циклов сохраняет гликозидный гидроксил, способный в водных растворах изомеризоваться, превращаясь в цепную карбонильную форму. К восстанавливающим дисахаридам относятся мальтоза, лактоза и целлобиоза, водные растворы которых дают реакцию "серебряного зеркала" и восстанавливают раствор Фелинга.

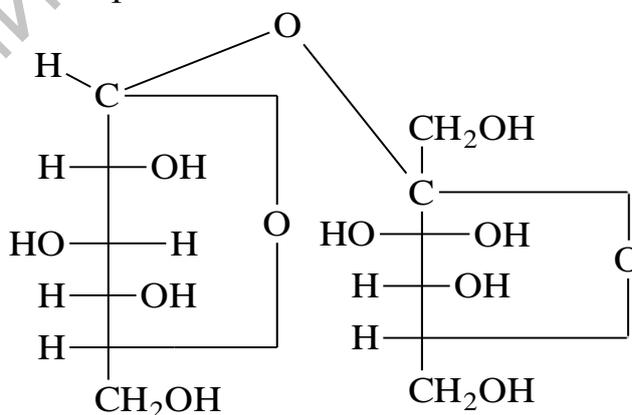
Отдельные представители дисахаридов

Сахароза – тростниковый или свекловичный или просто сахар. При гидролизе даёт глюкозу и фруктозу и состоит из остатков α -D-глюкозы в пиранозной и β -D-фруктозы в фуранозной формах:



2-(α -D-глюкопиранозидо)- β -D-фруктофуранозид

или в формулах Фишера



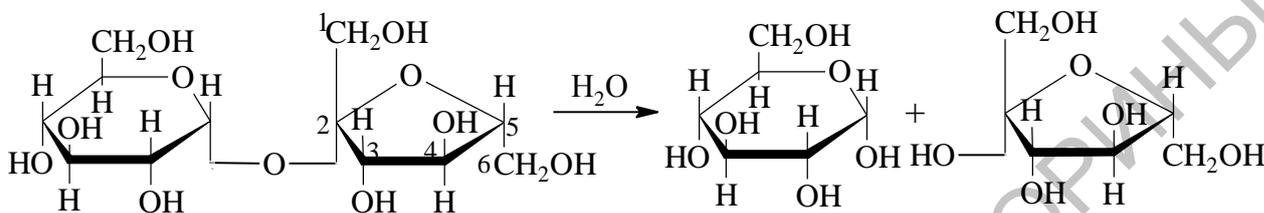
Сахароза широко распространена в природе. Например, в сахарной свекле её содержание доходит до 28 % от веса сухого вещества. Получают сахарозу из сахарной свеклы и сахарного тростника.

Является весьма важным питательным и вкусовым веществом. Хорошо усваивается организмом человека. При сгорании 1 г сахарозы выделяется $16,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ энергии.

Сахароза образует бесцветные прозрачные кристаллы ($t_{\text{пл}}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$). Расплавленная сахароза застывает в аморфную массу, называемую карамелью.

Инверсия сахарозы

Раствор сахарозы вращает плоскость поляризации вправо. При гидролизе она расщепляется на эквимолекулярные количества D-(+)-глюкозы и D-(-)-фруктозы.



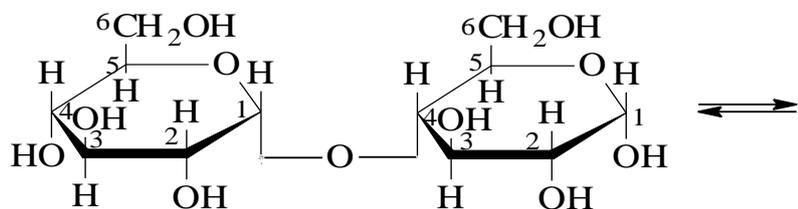
При этом фруктоза значительно сильнее вращает влево, чем образующаяся глюкоза и еще остающаяся в растворе сахароза – вправо. Поэтому, по мере течения реакции гидролиза образующаяся фруктоза постепенно компенсирует слабое правое вращение еще остающейся в растворе сахарозы и получающейся глюкозы. Поэтому правое вращение раствора со временем уменьшается, а затем происходит **перемена направления вращения плоскости поляризации**. Это явление называется **инверсией сахарозы**. Получающаяся в результате гидролиза смесь равных количеств глюкозы и фруктозы называется **инвертным сахаром** (инвертным сиропом) и используется в кондитерской промышленности, а также в качестве добавок к натуральному меду.

К **восстанавливающим дисахаридам** относятся мальтоза, целлобиоза, лактоза.

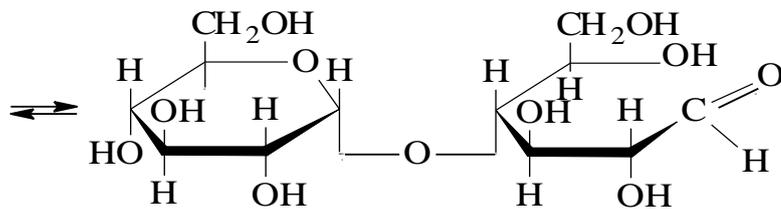
Мальтоза или солодовый сахар при гидролизе расщепляется на две молекулы D-глюкозы. Поскольку на образование эфирной связи между остатками молекул моносахаридов используется только глюкозидный гидроксил первого остатка, а глюкозидный гидроксил второго остатка остается свободным, мальтоза способна к таутомерии с раскрытием цикла второго остатка.

Присутствие открытой формы с альдегидной группой делает мальтозу хорошим восстановителем. Подобно моносахаридам она вступает во все реакции карбонильной группы, спиртовых и полуацетального гидроксильных. **Она мутаротирует в водных растворах.**

Мальтоза получается при неполном гидролизе крахмала.

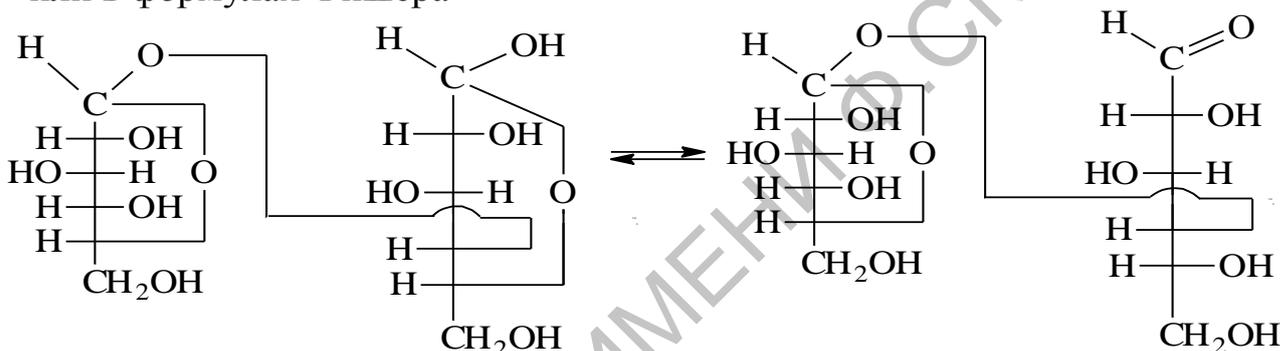


4(α -D-глюкопиранозидо)- α -D-глюкопираноза

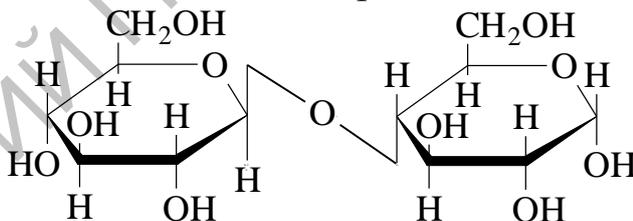


4(α -D-глюкопиранозидо)-D-глюкоза

или в формулах Фишера



Целлобиоза также является восстанавливающим дисахаридом. От мальтозы она отличается тем, что первым остатком ней является остаток β -D-глюкопиранозы, а не α -D-глюкопиранозы как в мальтозе.



4(β -D-глюкопиранозидо)- α -D-глюкопираноза

Карбонильная форма: 4(β -D-глюкопиранозидо)-D-глюкоза

Целлобиоза получается при неполном гидролизе целлюлозы.

Лактоза или молочный сахар состоит из остатков β -D-галактозы в пиранозной форме и D-глюкозы. Молочный сахар содержится в молоке (в коровьем 4...5 %). Менее сладок, чем тростниковый сахар.

К группе **невосстанавливающих дисахаридов** относятся **сахароза** и **трегалоза**. К таутомерии они неспособны, так как эфирная связь между остатками образована с участием обоих гликозидных гидроксидов.

3. Полисахариды

Высшие полисахариды (или полиозы) представляют собой биополимеры – высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа остатков молекул моносахаридов. Биополимеры образуются в организмах растений и животных.

Важнейшими представителями полисахаридов являются крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

Крахмал. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ – один из важнейших продуктов фотосинтеза, широко распространенный в природе полисахарид. Он является питательным резервом растений, в значительных количествах крахмал содержится в семенах, клубнях, корнях, листьях растений, из которых может быть извлечен. Ниже приводятся данные о содержании крахмала в некоторых злаках и клубнях растений (в % масс.).

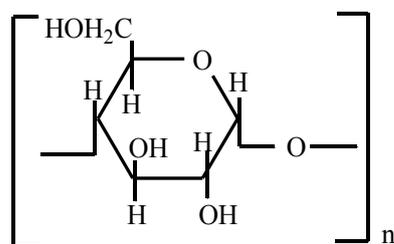
Зерна риса	62 – 82
Зерна кукурузы	65 – 72
Зерна пшеницы	57 – 75
Клубни картофеля	12 – 24

Высушенный при $100-110^{\circ}$ крахмал представляет собой белый гигроскопический порошок, который не растворяется в холодной воде, а в горячей – образует коллоидный раствор (клейстер). Крахмал оптически активный, вращает плоскость поляризованного света вправо, $[\alpha]_D^{20} = +203^{\circ}$.

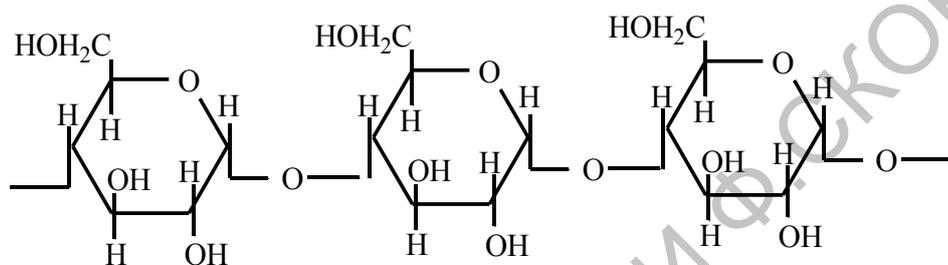
Крахмал – зернистое вещество, размеры зерен (гранул) находятся в пределах 10-40 нм (1 нанометр равен $1 \cdot 10^{-9}$ м). Зерно крахмала неоднородно. Внешний слой зерна (75%) представляет собой нерастворимый в холодной воде полисахарид амилопектин, который, собственно, и образует клейстер. Внутренняя часть зерна (25%) представляет собой растворимый в воде полисахарид амилозу (растворимый крахмал).



Макромолекулы крахмала построены по типу дисахарида мальтозы и представляют собой полигликозид, полимерные цепочки которого состоят из колец α -D-глюкопиранозы, соединенные α -1,4-гликозидными связями, возникшими при отщеплении молекул воды за счет гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом атоме углерода кольца α -D-глюкопиранозы. Таким образом, макромолекула крахмала изображается структурой:

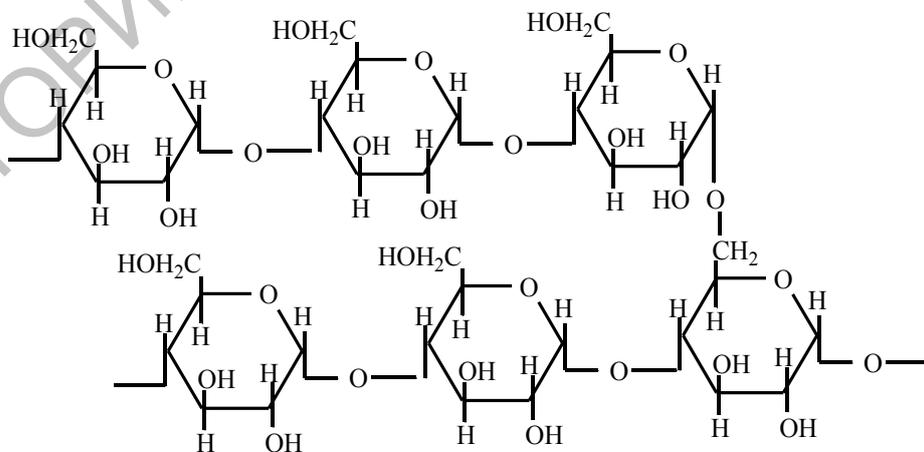


Амилоза построена в виде неразветвленной цепочки из α -D-пиранозидных колец, число которых $n \approx 200$, а молекулярная масса молекул находится в пределах 30000-40000. Амилозу изображают структурой:



α -1,4-гликозидная связь

Амилопектин – полисахарид разветвленной структуры. Его цепи содержат тысячи и десятки тысяч остатков α -D-глюкозы ($n=3000-60000$), а молекулярная масса находится в пределах 100000-1000000. Амилопектин, как и амилоза, построен из остатков α -D-глюкопиранозы по принципу α -1,4-глюкопиранозных связей. Однако часть глюкопиранозных циклов соединены в местах разветвления атомами кислорода 1,6-связями. Фрагмент амилопектина изображается в виде структуры с разветвленной цепью:



Крахмал с раствором йода в йодиде калия образует окрашенные комплексы. Сущность этой реакции выяснена сравнительно недавно. При взаимодействии крахмала с йодом протекают два процесса: комплексообразование и адсорбция. Процесс комплексообразования более ярко выражен в случае амилозы. Цепь амилозы в виде спиралей обвивает

молекулы йода, располагающиеся по оси спиралей, при этом на каждую молекулу йода приходится шесть гликозидных остатков.

Предпочтительную активность амилозы можно объяснить тем, что у более длинных, неразветвленных полигликозидных цепей проявляется большее сродство к йоду. По окончании комплексообразования наблюдается и незначительная адсорбционная способность амилозы.

В случае амилопектина и гликогена их длинные периферические цепи гликозидных остатков могут реагировать с йодом подобно амилозе, но процесс в этом случае с самого начала замедлен процессами адсорбции йода на крайне неровной поверхности макромолекул этих сильно разветвленных полисахаридов.

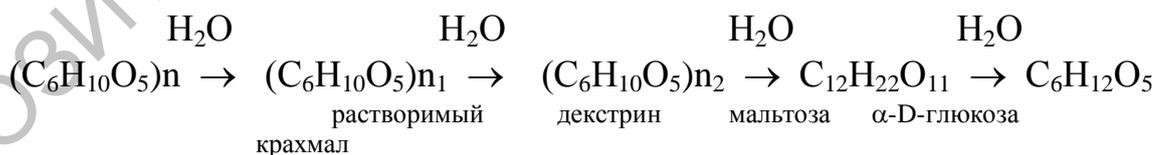
Нагревание окрашенного йодом раствора полисахарида приводит к разрушению образованного комплекса и окраска исчезает. Последующее охлаждение способствует восстановлению разрушенного комплекса и, как следствие, появлению окраски.

Благодаря высокой чувствительности этой реакции раствор амилозы используется в аналитической химии для обнаружения свободного йода.

Крахмал не обладает восстанавливающими свойствами, не дает реакцию "серебряного зеркала", не обесцвечивает реактив Фелинга. Это объясняется тем, что в воде крахмал образует коллоидные растворы, а также потому, что число гликозидных гидроксильных групп столь мало, что они не могут создавать заметную концентрацию карбонильных форм в макромолекуле.

Химическими и физическими методами установлено, что в макромолекуле крахмала в каждом остатке глюкопиранозного кольца содержится до трех гликозидных групп, которые могут вступать в реакцию ацилирования.

Крахмал гидролизуется, расщепляясь на сахара с меньшей молекулярной массой, постепенно переходя в растворимый крахмал, далее в декстрины, затем в мальтозу и, наконец, в α -D-глюкозу.



Каждый из продуктов гидролиза можно выделить и охарактеризовать. Катализаторами гидролитического расщепления крахмала могут быть минеральные кислоты (HCl, H₂SO₄), ферменты (амилаза).

Декстрины отличаются от крахмала меньшей молекулярной массой. Они образуются в процессе выпечки хлеба (содержатся в блестящей поверхности корки хлеба). Декстрины растворяются в воде и дают разной

степени интенсивности окраску с йодом (от сине-фиолетовой, фиолетовой, красно-фиолетовой до оранжевой и желтой).

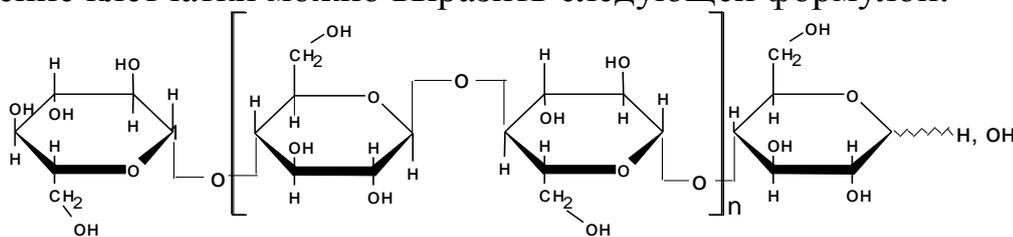
Крахмал входит в состав таких важных продуктов питания как хлеб, картофель, различные крупы, являющиеся главным источником углеводов в питании людей и животных. В больших количествах крахмал получают в промышленности из картофеля, кукурузы и др. Путем гидролиза из крахмала получают декстрины, патоку, глюкозу, используемые в кондитерской промышленности. Крахмал также используют в текстильной промышленности для шлихтования тканей (проклеивание основы ткани крахмальным клеем) и аппретуры (окончательная отделка ткани, пряжи, кожи), в качестве загустителя красителей, в полиграфической и спичечной промышленности, в фармацевтической, косметической промышленности, медицине и др.

Гликоген. Гликоген или животный крахмал также является биополимером общей формулы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Гликоген находится во всех тканях организма человека и животных. Особенно много гликогена в печени (~20%) и в мышцах (~4%). В организмах человека и животных гликоген играет исключительно важное значение как запасной полисахарид. Процессы жизнедеятельности организмов и, прежде всего, работа мышц связаны с расщеплением гликогена. В тканях организма из гликогена в результате сложных превращений образуется молочная кислота. Этот процесс называется "гликолиз".

Макромолекулы гликогена построены подобно молекулам амилопектина, но с еще большей разветвленностью и большей молекулярной массой, которая может достигать нескольких миллионов (до 4000000). С йодом растворы гликогена образуют окрашенные комплексы от красного до красно-бурого цвета, в зависимости от происхождения гликогена.

Целлюлоза. Название целлюлоза или клетчатка происходит от латинского *cellula* – клетка, поскольку целлюлоза является главной составной частью оболочки клеток растений.

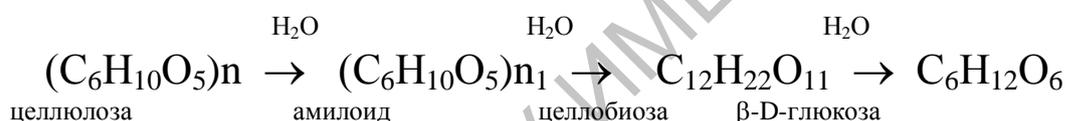
Структурной единицей целлюлозы является β -D-глюкопираноза, звенья которой связаны β -(1→4)-гликозидными связями. Это подтверждается тем, что при частичном гидролизе клетчатки образуется дисахарид целлобиоза, имеющий тоже β -(1→4)-гликозидную связь. Строение клетчатки можно выразить следующей формулой:



Фрагмент целлюлозы

Целлюлоза придает тканям растений механическую прочность, эластичность, образует своего рода скелет растений. Целлюлоза широко распространена в растительном мире. Она содержится в древесине (50-70%), хлопке (85-90%), стеблях льна и конопли (до 35%), соломе, сене и др. Спутниками целлюлозы в растениях являются лигнин (~30%), гемицеллюлоза, пентозаны, пектиновые вещества и др. Ежегодно в процессе фотосинтеза образуется около 100 млрд. тонн целлюлозы. В наше время мировая добыча древесины достигает 2 млрд. тонн в год, из них 45% расходуется на отопление, около 40% - на строительные и пиломатериалы и около 15% - на химическую переработку. В промышленности чистую целлюлозу получают из природных материалов, освобождают ее от сопутствующих веществ.

Целлюлоза представляет собой белое аморфное вещество без запаха и вкуса, не растворимое в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях. Она не обладает восстанавливающими свойствами и труднее чем крахмал подвергается гидролизу. Однако при нагревании с водными растворами минеральных кислот (H_2SO_4) или под действием ферментов целлюлоза постепенно гидролизуется до конечного продукта – β -D-глюкозы:

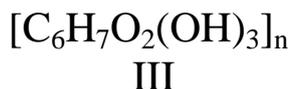


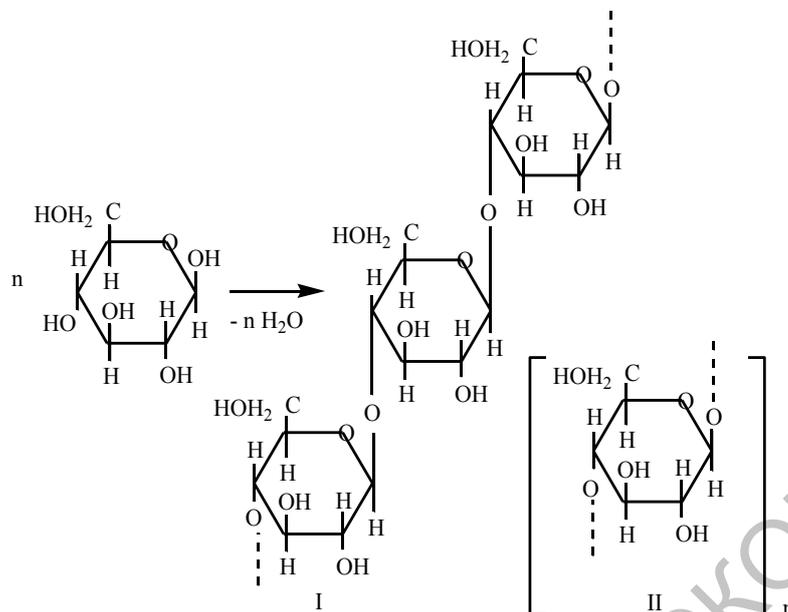
где $n > n_1$

Промежуточные продукты гидролиза амилоид и целлобиоза могут быть выделены и охарактеризованы. Подобно крахмалу, амилоид с йодом дает характерное синее окрашивание.

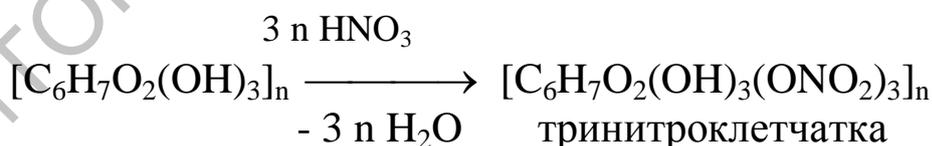
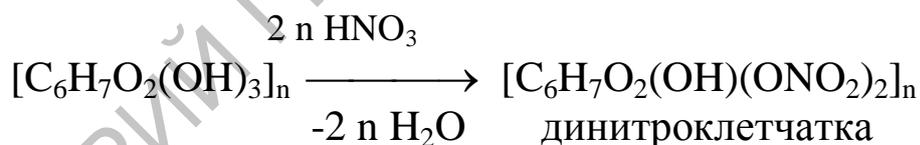
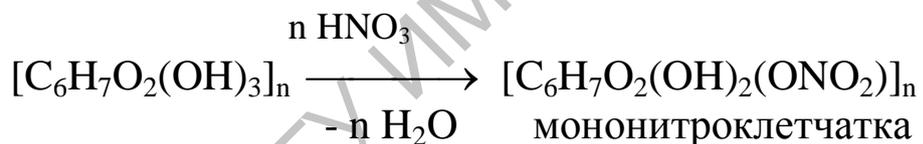
Химическими и физическими методами установлено, что целлюлоза по структуре представляет собой полисахарид, состоящий из разветвленных нитей длиной около 1570 нм, построенных из остатков - β -D-глюкопиранозы, соединенных как в дисахариде целлобиозе, - β -1,4-гликозидными связями. Таким образом вследствие выделения молекулы воды за счет β -гликозидного гидроксила и гидроксила при четвертом углеродном атоме следующего глюкопиранозного кольца (формула I или сокращенная формула II) образуется макромолекула целлюлозы. Число остатков β -D-глюкозы в полимерной цепи $n=600-6000$, а молекулярная масса находится в пределах от 100000 до 1000000.

В каждом остатке глюкопиранозы макромолекулы целлюлозы остаются свободными три гидроксила. Поэтому, удобнее целлюлозу изображать формулой III:





Гидроксилы целлюлозы, как и любые спиртовые гидроксилы, вступают в реакции этерификации. Целлюлоза легко реагирует с азотной кислотой (в присутствии серной кислоты), образуя сложные эфиры, называемые нитроцеллюлозами (нитроцелчатки). В зависимости от количества азотной кислоты и условий реакции получается моно-, ди- и тринитроцелчатка:



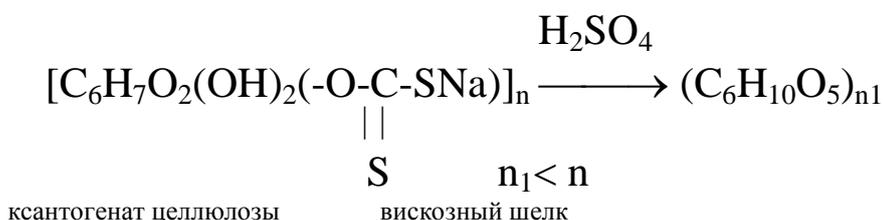
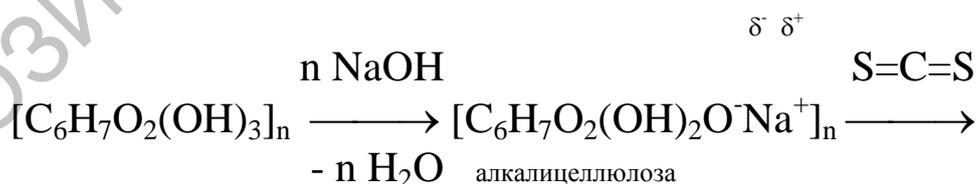
Смесь моно- и динитроцелчатки называется коллоксилин (коллоидная вата), раствор которой в смеси спирта и эфира (1:1) образует коллодий. Последний используют в медицине для заклеивания небольших ран и закрепления повязок. Коллоксилин идет также на изготовление целлулоида. Тринитроцелчатка (полностью нитрованная целлюлоза) известна под названием пироксилин, который идет на изготовление бездымного пороха.

При взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты при каталитическом действии серной кислоты также происходит этерификация гидроксильных групп целлюлозы. При этом получается моно-, ди- и триацетилцеллюлоза.



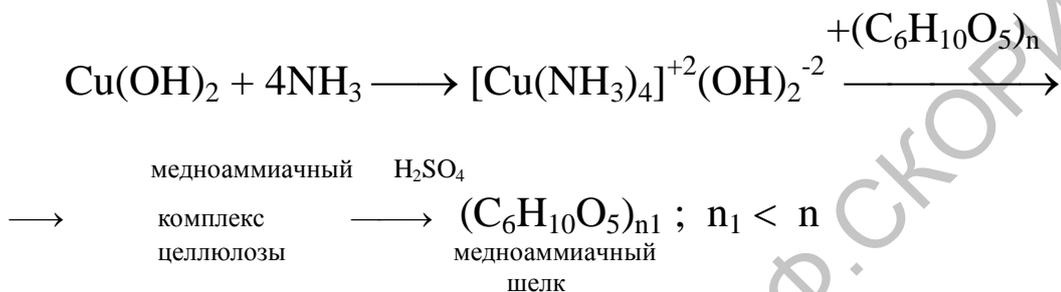
Практическое значение имеют ди- и триацетилцеллюлоза, которые идут на изготовление ацетатного шелка, лаков, рентгеновской и киноплёнки и др.

Целлюлоза (хлопковое волокно) идет на изготовление вискозного шелка. Для этого целлюлозу обрабатывают концентрированным раствором щелочи (NaOH). В промышленности этот процесс называют мерсеризацией (Д. Мерсер, 1848 г.). Щелочной раствор целлюлозы вводят затем в реакцию с сероуглеродом. В результате образуется натриевая соль эфира ксантогеновой кислоты, называемая ксантогенатом целлюлозы, представляющим собой вязкую, липкую и клейкую коллоидную систему, которую называют вискоза (от латинского *viscosus* – клейкий). При продавливании через фильеры в водный раствор серной кислоты вискоза регенерируется в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей или пленок, называемых вискозным шелком. Превращение целлюлозы в вискозный шелк можно изобразить в виде следующих схематических реакций:

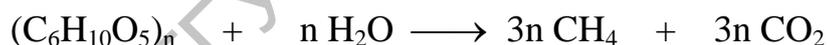


Если вязкозу пластифицировать глицерином, то получается ценный материал целлофан.

Целлюлоза способна растворяться в реактиве Швейцера (раствор гидроксида меди (II) в концентрированном аммиаке). При этом образуется густовязкий раствор, который при продавливании через фильтры в раствор серной кислоты регенерируют в модифицированную целлюлозу в виде шелковых нитей, называемых медноаммиачным шелком, идущим на производство тканей.



В естественных условиях под воздействием бактерий целлюлоза постоянно подвергается метановому брожению, которое фактически является обратным процессу ассимиляции оксида углерода (IV). Общую схему метанового брожения можно представить следующим образом:



В атмосферу поступает метан преимущественно из двух источников: в результате высокотемпературного химического синтеза в земной коре и в результате метанобразующих бактерий, разлагающих органические вещества, главным образом углеводы (биогенный метан). Метан, как и углекислый газ, создает парниковый эффект, а значит, может влиять на климат планеты.

Гемицеллюлозы как нецеллюлозные полисахариды клеточных стенок растений.

Гемицеллюлозы (ГМЦ) — растительные гомо- и гетерополисахариды с меньшей, чем у целлюлозы, молекулярной массой (10000—40000), состоящие из остатков разных пентоз и гексоз. Основные компоненты гемицеллюлоз — глюканы, ксиланы, маннаны, галактаны, фруктозаны, арабиногалактаны и т. д. Больше всего в растениях содержится ксиланов. Много ГМЦ в семенах, косточках, соломе, подсолнечной лузге, шелухе семян хлопчатника, кукурузной кочерыжке. В среднем гемицеллюлозами представлено около 25 % (по массе) органического вещества однолетних растений.

При гидролизе ГМЦ дают разнообразный набор соединений: D-фруктозу, D-ксилозу, D-галактозу, D-маннозу, L-арабинозу, L-рамнозу, D-глюкозу, D-галактуроновую и 4-O-метил-D-глюкуроновую кислоты, которые присутствуют в виде боковых ответвлений. Моносахариды входят в состав ГМЦ в фуранозной и пиранозной формах, уроновые кислоты в пиранозной форме. Отдельные моносахариды в ГМЦ связаны β -1 \rightarrow 2-, β -1 \rightarrow 3-, β -1 \rightarrow 4 и β -1 \rightarrow 6-связями.

Полисахариды ГМЦ — обязательная составная часть клеточных стенок растений, выполняют в основном конструктивные функции, инкрустируя целлюлозу. В ряде случаев наряду с крахмалом полисахариды ГМЦ являются запасными питательными веществами. Также они входят в состав клеточных стенок различных микроорганизмов.

В отличие от целлюлозы ГМЦ относятся к легкогидролизуемым полисахаридам. Их извлекают из измельченных обезжиренных и обесмолленных тканей или делигнифицированного сырья водными растворами щелочей, диметилсульфоксидом. Из полученных растворов ГМЦ осаждают спиртом, ацетоном, реактивом Фелинга, солями, отделяют центрифугированием, промывают и лиофильно высушивают.

Полисахариды ГМЦ отличаются разнообразными свойствами, что обусловлено различным расположением звеньев в полимерной цепи, типом связи между остатками моносахаридов, степенью и характером ветвления звеньев, величиной молекулярной массы и содержанием различных функциональных групп.

Арабинаны — полисахариды, сопутствующие пектиновым веществам в растительных тканях. Выделенные из различных видов сырья (корней сахарной свеклы, земляного ореха, яблок, цитрусовых). Они растворимы в воде, легко гидролизуются.

Ксиланы — наиболее распространенные полисахариды, входящие в группу гемицеллюлоз. Их молекулярная масса примерно 40000 Да. Макромолекулы разветвлены, основная наиболее длинная цепь сформирована из остатков D-ксилопираноз, соединенных между собой β -связью по месту 1 \rightarrow 4 углеродных атомов. В составе боковых, менее разветвленных цепей найдены: L-арабиноза, D-ксилоза, глюкуроновая кислота, и её метиловый эфир, реже D-глюкоза, и D-галактоза. Для разных видов растений и их анатомических частей характерны различные по составу боковых цепей полисахариды, что влияет и на качество пищевых продуктов.

Галактаны — их количества колеблются от 1 до 16 %, они формируют клеточные стенки разнообразных растений. Строение макромолекул галактанов зависит от вида растительного сырья. Сульфированные галактаны, выделяемые из водорослей, обладают

значительными желирующими свойствами и широко используются в кондитерском производстве. Они делятся на две группы агар и каррагинан. Агар является смесью двух полисахаридов — агарозы и агропектина. Каррагинаны построены из звеньев сульфированной галактозы и 3,6-ангидрогалактозы. Сульфированные полисахариды широко применяются в кондитерской промышленности при производстве желе, мармеладов, киселей и др. пищевых продуктов.

Маннаны — формируют клеточные стенки хвойной древесины, дрожжей, водорослей и другого сырья. Они построены из остатков D-маннапираноз, соединенных 1 → 4 или 1 → 6 связями. К ним относятся галактоманнан, глюкоманнан, галактоглюкоман. Молекулы могут быть линейными или разветвленными, боковые цепи соединены с основной цепью связями 1 → 4 или 1 → 3.

Термином маннан также обозначают полисахарид клеточной стенки дрожжей. Этот маннан состоит из главной цепи с α(1-6)-связями и боковых ветвей, в которых маннозасвязана α(1-2)- и α(1-3)-связями. Серологически эти соединения схожи со структурами, обнаруженными в гликопротеинах млекопитающих.

Фруктаны — содержатся в зерне пшеницы, ячменя и других покрытосеменных растениях, в топинамбуре, травах, бактериях. Фруктаны построены из остатков фруктозы, соединенных по месту 2 → 1 или 2 → 6 углеродных атомов. К их числу относятся инулин, аспарагозин и другие вещества.

Роль гемицеллюлоз в питании человека разнообразна. Они безвредны для организма человека и перевариваются в зависимости от строения на 69 % — 95 %. ГМЦ служат источником энергии, влияют на липидный обмен, играют роль энтеросорбентов, снижают содержание холестерина, сорбируют микрофлору, соли тяжелых металлов.

Другие представители гомополисахаридов: фруктаны, калоза, пектиновые вещества.

Фруктан — полимер молекул фруктозы. Каждая молекула фруктана состоит из множества молекул β-D-фруктозы и одной молекулы α-D-глюкозы, связанной с фруктозой через свой полуацетальный гидроксил. Таким образом, все фруктаны — невозстановливающие полисахариды. Особую группу составляют фруктаны с короткой цепью, называемые фруктоолигосахариды. Фруктаны можно обнаружить в таких продуктах питания как агава, артишок, спаржа, лук-порей, чеснок, лук (включая лук-шалот), якон, хикама и пшеница.

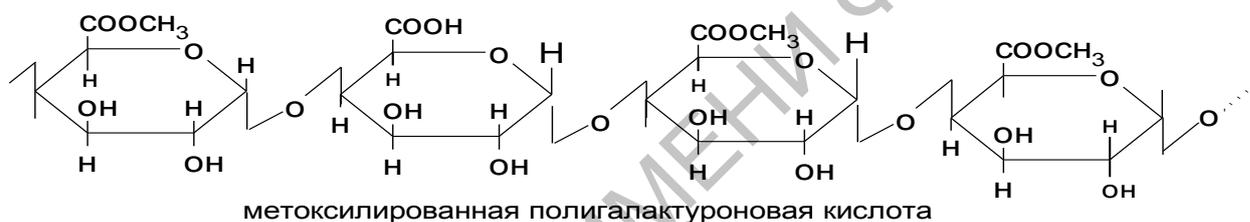
Фруктаны также содержатся в траве, и согласно одной из теорий, могут быть одной из причин ламинита (воспаление копыт) у лошадей и других травоядных животных из семейства Equidae.

Каллоза — аморфный полимер глюкозы, встречающийся в разных частях растительного организма и часто образующийся в нем в ответ на

повреждение или неблагоприятное воздействие. Особенно важную роль играет каллоза в ситовидных трубках флоэмы. Глюкозные остатки в молекулах каллозы связаны 1,3 – гликозидными связями.

Инулин – этот полисахарид необычен в том отношении, что он представляет собой **полимер фруктозы**. Инулин играет роль резервного вещества главным образом в корнях и клубнях растений сем. Compositae, например у георгинов (*Dahlia*).

Пектиновые вещества или пектины (от др.-греч. πηκτός — свернувшийся, замёрзший) – это соединения, состоящие главным образом, из метоксилированной полигалактуроновой кислоты. Остатки галактуроновой кислоты соединены α -1,4 гликозидной связью. Вместе с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином пектиновые вещества образуют клеточные стенки растений, являясь цементирующим материалом этих стенок, объединяют клетки в единое целое в том или ином органе растений.



Пектины, являясь структурным элементом растительных тканей, способствуют поддержанию в них тургора, повышают засухоустойчивость растений, устойчивость овощей и фруктов при хранении. Используются в пищевой промышленности — в качестве структурообразователей (гелеобразователей), загустителей, а также в медицинской и фармацевтической промышленности — в качестве физиологически активных веществ с полезными для организма человека свойствами. В промышленных масштабах получают пектиновые вещества в основном из яблочных и/или цитрусовых выжимок, жома сахарной свёклы, корзинок подсолнечника. Другие виды растительного сырья не имеют особого промышленного и прикладного значения.

Тема 11: Амины

1. Амины. Общая характеристика
2. Химические свойства алифатических аминов
3. Особенности химических свойств ароматических аминов

1. Амины. Общая характеристика

Амины представляют собой наиболее важные органические соединения азота. Простейшие алкиламины можно рассматривать как производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильный радикал.

Амины классифицируют по двум структурным признакам:

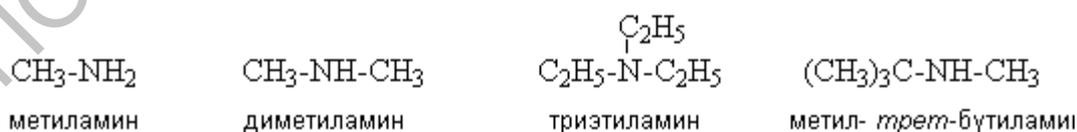
- по количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины;
- по характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

Таблица - Классификация аминов

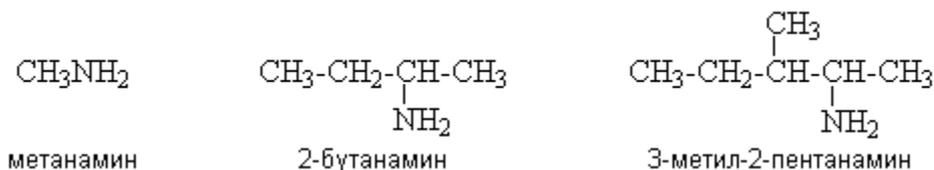
АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{C}_3)_3\text{N}$ триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Смешанные	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Номенклатура

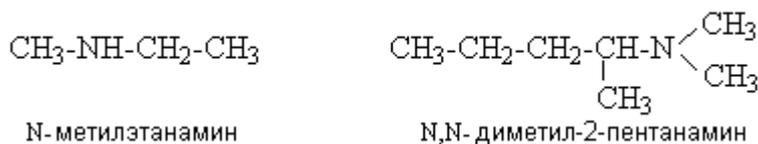
- Названия аминов образуют от названий углеводородных радикалов, связанных с азотом, с добавлением окончания **амин**. Заместители перечисляют в порядке старшинства.



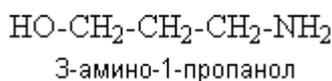
- В систематической номенклатуре перед названием соответствующего углеводорода ставится приставка **амино-** с указанием цифрой положения аминогруппы:



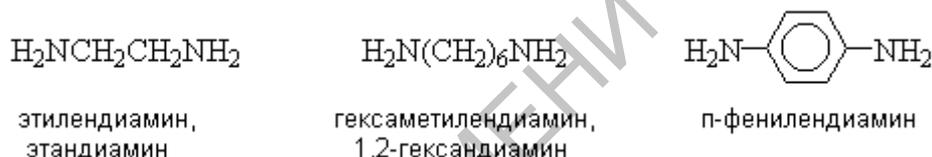
В этом случае вторичные и третичные амины называют как N-замещенные производные первичных аминов:



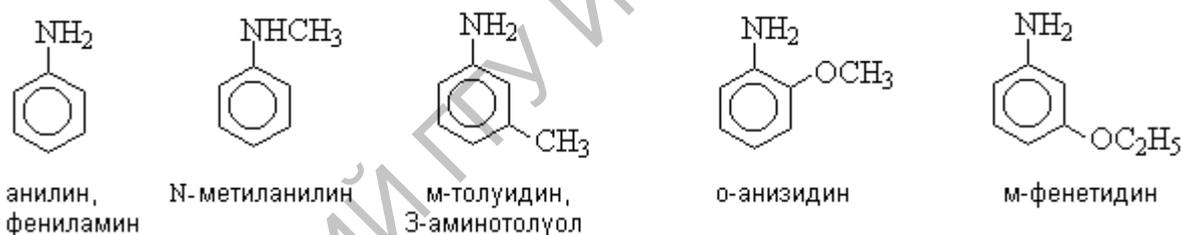
Если молекула содержит другие функциональные группы, обозначаемые в суффиксе, то аминогруппу обозначают префиксом **амино-**



Названия диаминов образуют от названий соответствующих двухвалентных радикалов или названия родоначальной структуры с добавлением суффикса “диамин”.



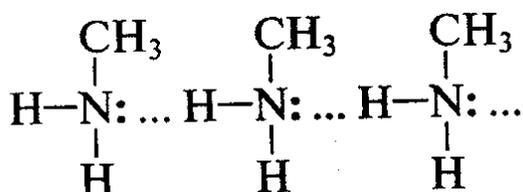
Многие ароматические амины имеют тривиальные названия.



Среди структурных изомеров в ряду алифатических аминов встречаются изомеры по положению аминогруппы, а также связанные с изомерией радикалов (метамерия) и цепи.

Физические свойства. Низшие алифатические амины представляют собой газообразные, легко воспламеняющиеся вещества, средние – жидкие высшие – твердые соединения. Запах низших аминов сходен с запахом аммиака. Высокомолекулярные амины обладают характерным запахом рыбы.

Первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи и имеют температуры кипения выше, чем соответствующие им неполярные соединения:



Однако водородные связи в аминах не столь прочны, как в спиртах и карбоновых кислотах, поэтому амины ассоциированы меньше и кипят при более низких температурах, чем спирты с близкой молекулярной массой. Третичные амины не имеют водородных атомов и не образуют водородные связи, поэтому их температуры кипения близки к таковым неполярных соединений.

Низшие алифатические амины легко растворимы в воде, что также обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды. У высших членов гомологического ряда растворимость в воде уменьшается по мере увеличения алкильного радикала. Амины растворяются и в менее полярных растворителях: эфирах, спиртах, бензоле.

Электронное строение. Атом азота в аминах алифатического ряда находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Четыре гибридные орбитали образуют тетраэдрическую пространственную структуру, в которой три орбитали формируют пирамиду:

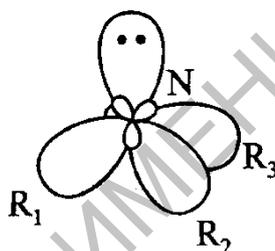
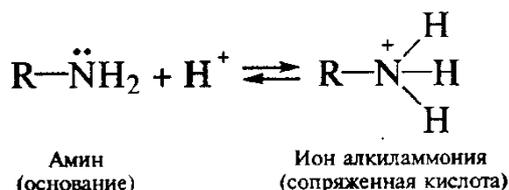


Рисунок 1 – Электронное строение молекулы амина

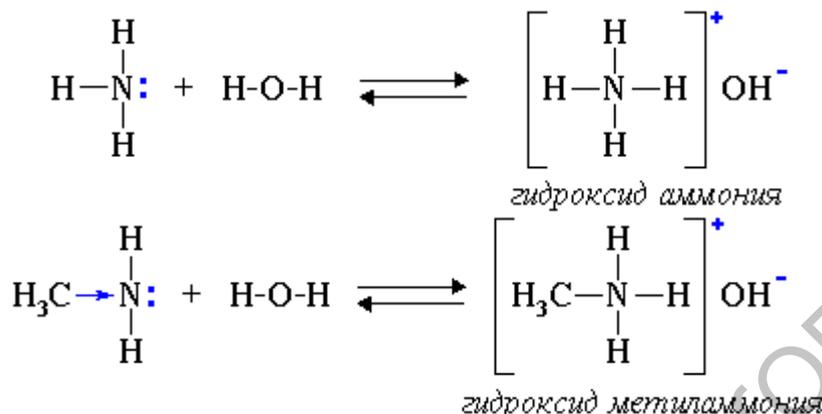
Четвертая орбиталь несет неподеленную электронную пару (рис.). Амины по химическим свойствам во многом напоминают аммиак. Атом азота, стремящийся предоставить в общее пользование с другими атомами свою неподеленную электронную пару, обуславливает основность аминов, с одной стороны, и их способность выступать в качестве нуклеофильных реагентов — с другой.

2 Химические свойства алифатических аминов

Свойства аминов как оснований. Отличительной чертой аминов является их свойство действовать как основание. Благодаря неподеленной электронной паре на атоме азота амины, подобно аммиаку, способны присоединять протон. И в этом отношении они представляют собой типичные основания Бренстеда.

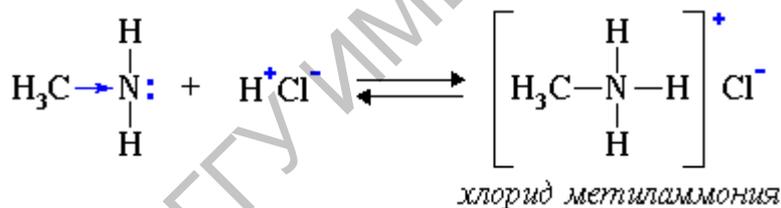


Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:

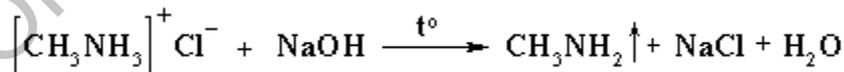


Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет +I-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов обычно являются твердыми веществами и в отличие от свободных аминов не растворимы в органических растворителях, но хорошо растворимы в воде. Подобно солям аммония, они превращаются под действием щелочей в свободный амин:



Чем больше радикалов при азоте, тем сильнее выражено их влияние. Поэтому при переходе от первичных к третичным аминам основные свойства должны возрастать. Действительно, в газовой фазе или в неполярной среде (например, в растворе хлорбензола) справедлив ряд:



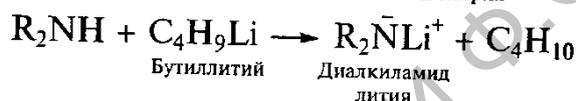
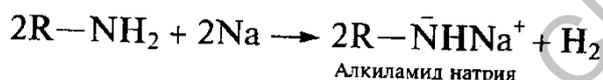
Однако в полярной среде, в частности в водном растворе, эта тенденция сохраняется лишь при переходе от первичных к вторичным

аминам. Третичные амины обнаруживают резкое снижение константы ионизации K .

В случае полярного растворителя уменьшение основности третичных аминов вызывается снижением эффекта *сольватации*, который стабилизирует ион алкиламмония. Поскольку в случае третичного амина три алкильных радикала занимают пространство вокруг атома азота, стабилизация молекулами растворителя положительного заряда на нем затруднена.

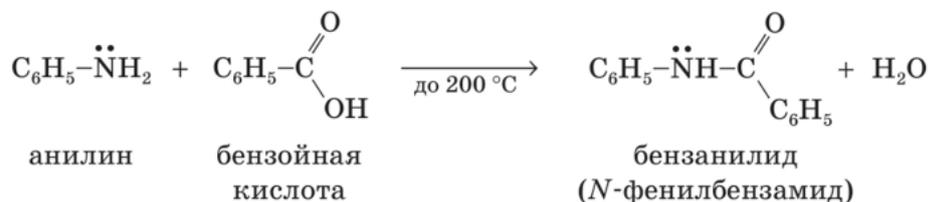
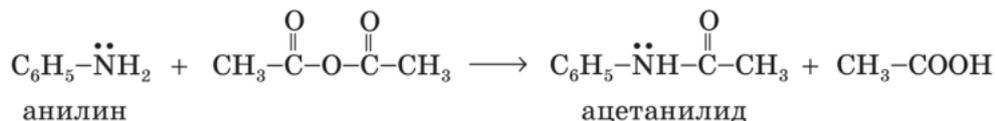
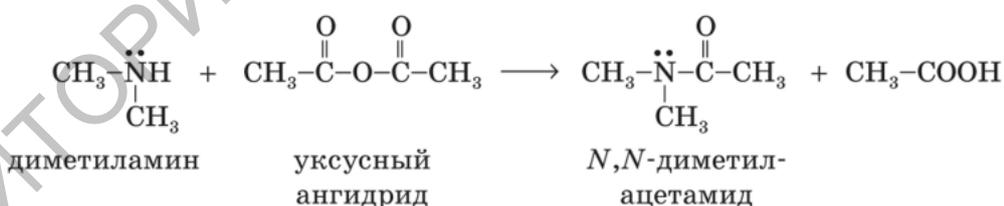
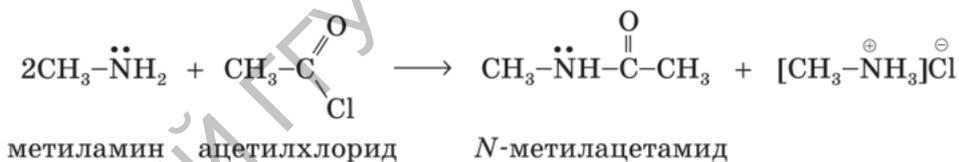
Амины как кислоты. Первичные и вторичные амины при взаимодействии с сильными основаниями могут замещать подвижный водород при азоте на металл, обнаруживая свойства кислот.

Таковыми основаниями могут служить щелочные металлы и металлоорганические соединения



Такое поведение аминов аналогично спиртам или воде, однако кислотные свойства аминов значительно слабее в сравнении со спиртами.

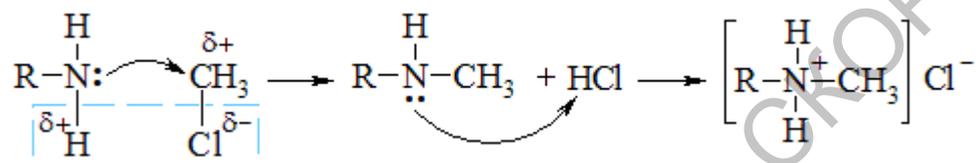
Ацилирование аминов. Первичные и вторичные амины легко подвергаются ацилированию, в первую очередь галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот:



Мягким ацилирующим агентом в реакции с аминами могут служить и сложные эфиры карбоновых кислот. Эти реакции аналогичны взаимодействию самого аммиака с производными кислот и протекают по механизму нуклеофильного замещения, при этом нуклеофилом является соответствующий амин.

Алкилирование аминов. Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Нуклеофильным реагентом является амин за счет неподеленной электронной пары атома азота.

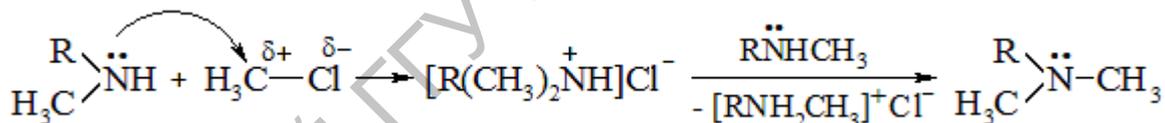
• На первой стадии реакции первичный амин превращается во вторичный с выделением галогеноводорода. Продукты этой стадии взаимодействуют между собой, образуя аммониевую соль:



• На второй стадии реакции аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина, выступающего в роли основания:



• При избытке галогеналкана образовавшийся вторичный амин превращается в третичный:



В качестве нуклеофильного реагента может использоваться не только амин, но и аммиак (реакция алкилирования аммиака). Действуя избытком аммиака, получают преимущественно первичные амины. Обычно при алкилировании аммиака и аминов образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и алкиламмониевых солей. Для выделения аминов из этих солей применяются растворы оснований (например, NaOH):



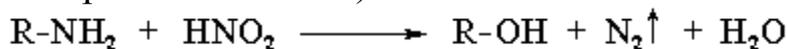
Нитрозирование аминов (взаимодействие с азотистой кислотой).

Азотистая кислота HNO_2 - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2 , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой: $\text{KNO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{KCl}$

Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое

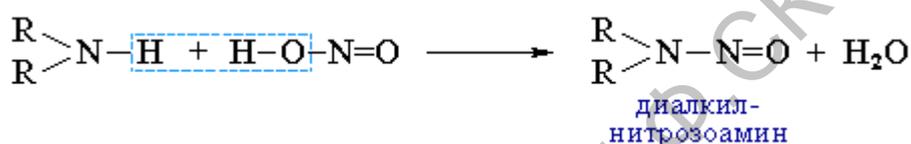
значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

Первичные алифатические амины с HNO_2 образуют **спирты**. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



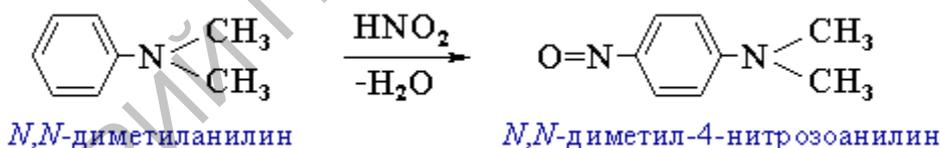
Первичные ароматические амины при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя **фенолы** и выделяя азот. При низкой температуре (около $0\text{ }^\circ\text{C}$) реакция идет иначе (см. п 3).

Вторичные амины (алифатические, ароматические и смешанные) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозоамины** $\text{R}_2\text{N-N=O}$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы $-\text{N=O}$):

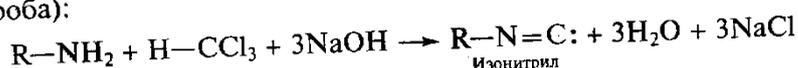


• **Третичные алифатические амины** при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

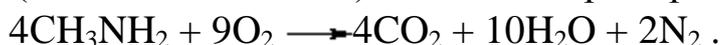
• **Третичные жирноароматические амины** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в **пара-нитрозопроизводные** (кристаллические вещества зеленого цвета):



Изонитрильная реакция. Нагревание первичных аминов с хлороформом в избытке щелочи приводит к образованию изонитрилов, обладающих очень неприятным запахом (изонитрильная проба):

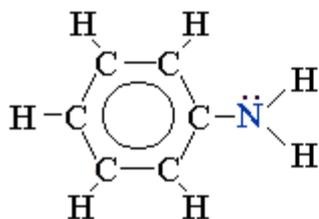


Окисление аминов. Алифатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

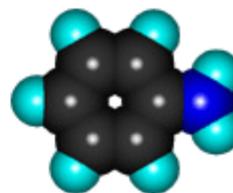


3. Особенности химических свойств ароматических аминов

Анилин (*фениламин*) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – важнейший из ароматических аминов:



структурная формула

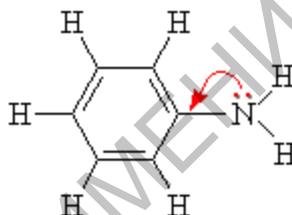


модель молекулы

Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184 °С, т. пл. – 6 °С). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Ароматические амины являются более **слабыми основаниями, чем аммиак**, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.



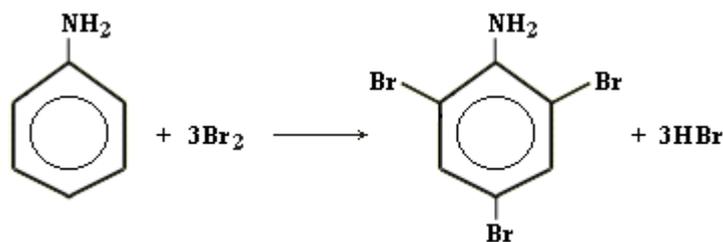
Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:



Для анилина характерны реакции, как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

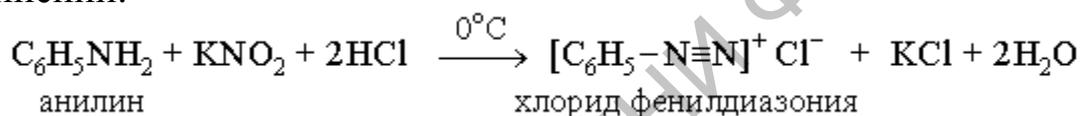
С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок):



2,4,6-триброманилин

Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре). Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):

Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений:

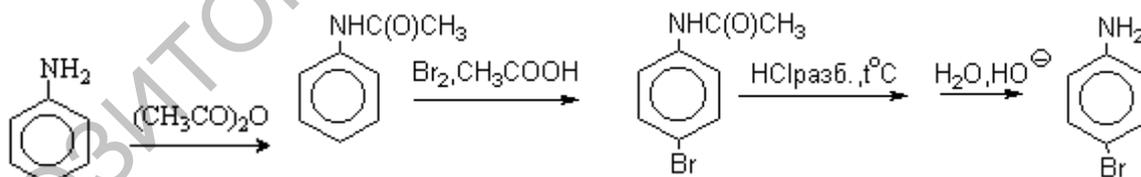


При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:

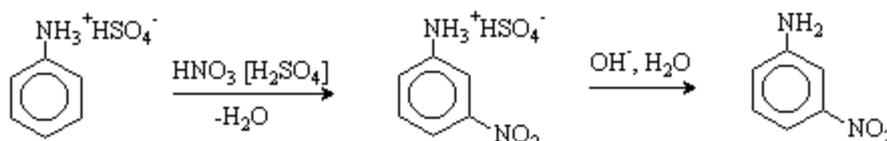


Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

Ацилирование анилина. Для получения моногалогенпроизводных активирующее действие аминогруппы снижают путем ацилирования. После снятия ацильной защиты путем гидролиза получают свободный амин.

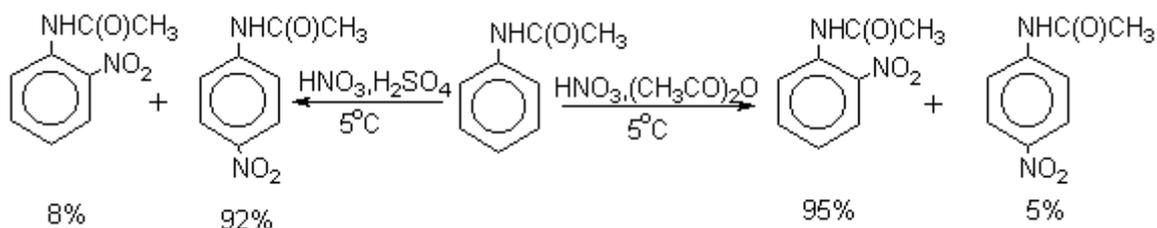


Нитрование анилина. При нитровании нитрующей смесью амины окисляются. Кроме того, из-за солеобразования по аминогруппе образуется *m*-изомер ($-\text{NH}_3^+$ - ориентант II рода).



Для введения нитрогруппы в *орто*- или *пара*-положение к аминогруппе последнюю защищают ацилированием. Варьируя условия

реакций (температуру, нитрующие агенты), можно проводить нитрование региоселективно.

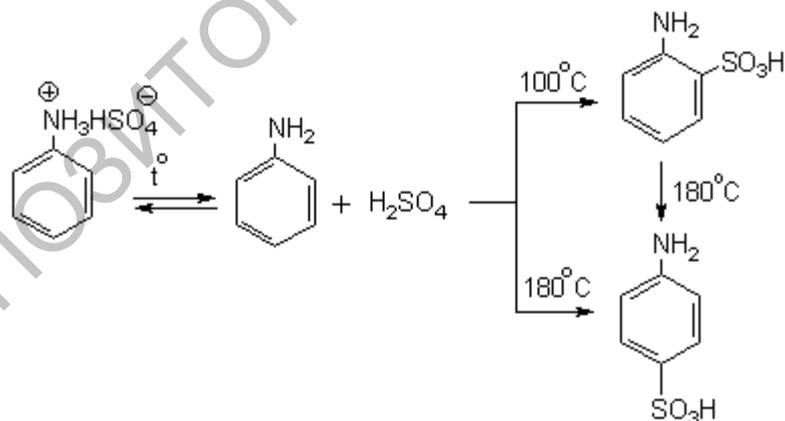


После снятия ацетильной защиты получают свободные *орто*- и *пара*-нитроанилины.

Сульфирование анилина. Сульфированием ароматических аминов получают аминосульфокислоты. В 90-100%-ной серной кислоте или олеуме амин полностью находится в протонированной форме. Аммониевая группа NH_3^+ как сильный электроакцепторный заместитель вызывает резкое замедление реакции сульфирования и ориентирует замещение в *мета*-положение.

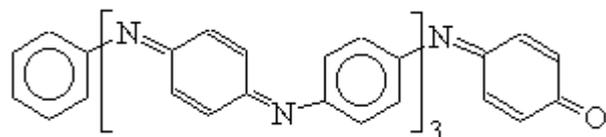


Для получения *орто*- и *пара*-аминобензолсульфокислот используют “метод запекания”. Процесс осуществляют при длительном нагревании гидросульфатов ароматических аминов при 100-200°C в сухом виде или в высококипящих растворителях. При температуре около 100°C образуется практически чистый *орто*-изомер (ортаниловая кислота, продукт кинетического контроля), а при 180-200°C - *пара*-изомер (сульфаниловая кислота, продукт термодинамического контроля).

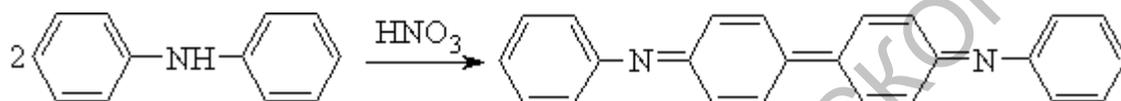


Окисление ароматических аминов. Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти

реакции обычно очень сложны. Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

Тема 12: Аминокислоты и белки

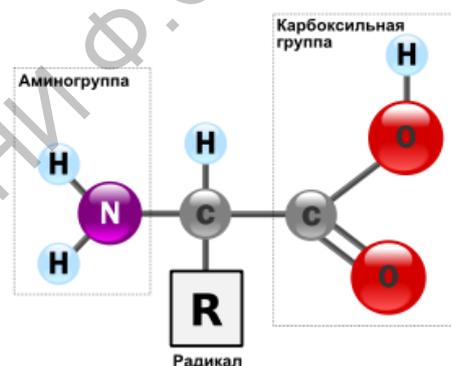
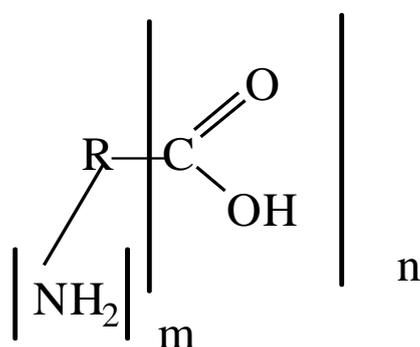
1. Аминокислоты.
2. Пептиды и белки

1 Аминокислоты

Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, у которых в радикале атом водорода замещен на аминогруппу. Известно несколько сотен аминокислот. Важнейшими являются 20 аминокислот, входящих в состав белков, их называют протеиногенными. Аминокислоты, из которых построены белки, имеют аминогруппу в α -положении по отношению к карбоксильной группе.

Общая формула:

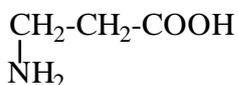
Общее строение протеиногенной аминокислоты



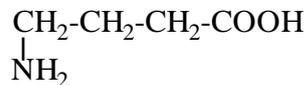
Нумерация в молекулах аминокислот идет от старшей карбоксильной группы. Младшая указывается в префиксе как аминогруппа:



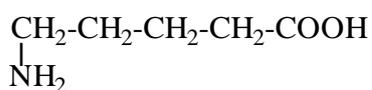
2-аминопропановая кислота, α -аланин



3-аминопропановая кислота, β -аланин



4-аминобутановая кислота, γ -аминомасляная кислота (ГАМК)



5-аминопентановая кислота, ε -аминокапроновая кислота

Существуют различные способы классификации аминокислот. Например, по числу аминных и карбоксильных групп.

Моноаминомонокарбоновые кислоты содержат одну аминогруппу и одну карбоксильную (основное количество аминокислот).

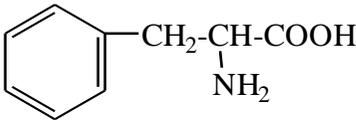
Моноаминодикарбоновые кислоты: аспарагиновая и глутаминовая содержат по две карбоксильные группы на одну аминогруппу.

Диаминомонокарбоновые аминокислоты: лизин, аргинин, гистидин, наоборот, при одной карбоксильной группе имеют две амино- (или имино-) группы.

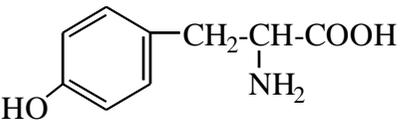
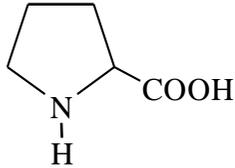
Из всех аминокислот выделяют:

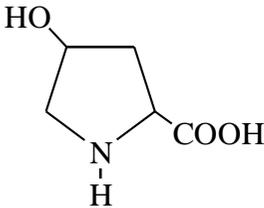
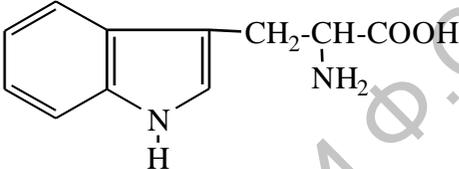
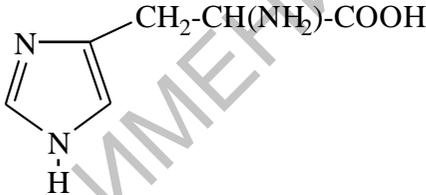
- Серосодержащие аминокислоты: цистеин и метионин.
Гидроксиаминокислоты: серин, треонин, тирозин в радикале имеют гидроксигруппу.
- Циклические аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан, пролин, гистидин имеют в радикале кольцо.
- Ароматические аминокислоты содержат ароматическое кольцо: тирозин, фенилаланин, триптофан.
- Иминокислота вместо амино- содержит иминогруппу: пролин.

В таблице приведена общая классификация аминокислот, встречающихся в природе. Моноаминокарбоновые кислоты по взаимному расположению амино- и карбоксильной групп делятся на $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ -аминокислоты. Методы получения и реакционная способность приведены для α -аминокислот.

Тривиальное название (однобуквенное обозначение)	Название IUPAC	Формула	Обозначение в биохимии	[M] _D ^{24-26*}	pI ^{**}
Моноаминокарбоновые кислоты					
Глицин (G) (гликокол)	Аминоэтановая кислота	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	Оптически неактивна	5,97
Аланин (A)	2(α)-аминопропановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	+13,0	6,00
Аминомасляная кислота (нет)	2(α)-аминобутановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Abu	+21,2	5,98
Валин (V)	2(α)-амино-3-метилбутановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val	+33,1	5,96
Лейцин (L)	2(α)-амино-4-метилпентановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	+21,0	5,98
Изолейцин (I)	2(α)-амино-3-метилпентановая кислота	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile	+51,8	5,94
Фенилаланин (F)	2(α)-амино-3-фенилпропановая кислота		Phe	-7,4	5,48
Моноаминодикарбоновые кислоты					

Аспарагиновая кислота (D)	аминобутандиовая кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp	+33,8	2,77
Аспарагин (N)	амид аминобутандиовой кислоты	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asn	+37,8	5,41
Глутаминовая кислота (E)	2-аминопентандиовая кислота (α -аминоглутаровая)	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glu	+46,8	3,22
Глутамин (Q)	амид 2-аминопентандиовой кислоты	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gln	+46,5	5,65
Диаминомонокарбоновые кислоты					
Орнитин (нет)	2-амино-5-аминопентановая кислота (α -амино- δ -аминовалериановая)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	Orn	+37,5	9,70
Лизин (K)	2-амино-6-аминогексановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Lys	+37,8	9,59
Аргинин (R)	2-амино-5-аминогуанидинопентановая кислота (α -амино- δ -гуанидиновалериановая)	$\begin{array}{c} \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HN=C} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Arg	+48,1	11,15
Оксиаминокислоты					
Серин (S)	2-амино-3-оксипропионовая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	+15,9	5,68

Треонин (Т)	2-амино-3-оксибутановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	-17,9	5,64
Тирозин (У)	2-амино-3-(п-оксифенил) пропановая кислота		Tyr	-21,5	5,66
Тиоаминокислоты					
Цистеин (С)	2-амино-3-тиопропановая кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \text{NH}_2 \end{array}$	Cys	+7,9	5,02
Метионин (М)	2-амино-4-тиометилбутановая кислота	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$ $ $ NH_2	Met	+34,6	5,74
Гетероциклические аминокислоты					
Пролин (Р)	2-пирролидинкарбоновая кислота		Pro	- 69,5	6,30

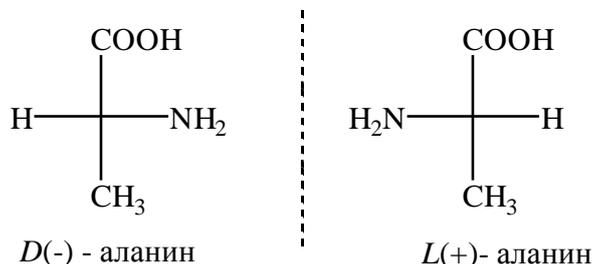
Гидроксипролин (нет)	4-окси-2-пирролидинкарбоновая кислота		Нур	- 66,2	5,74
Триптофан (W)	2-амино-3-(3'-индолил)пропановая кислота		Trp	+13,0	5,89
Гистидин (H)	2-амино-3-(4'-имидазолил) пропановая кислота		His	+18,3	7,47

* Удельное вращение раствора аминокислоты в 5 н НСl $[\alpha]$ при 24 -26⁰С – называется молярным и обозначается $[M]_D^{24-26}$

** Изоэлектрическая точка (понятие рI приведено в свойствах аминокислот)

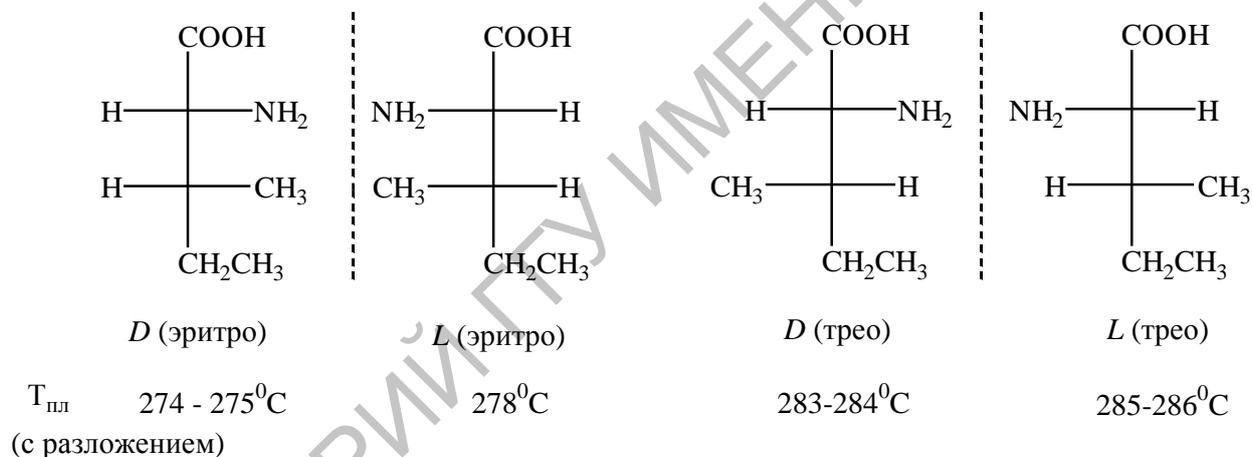
Оптическая изомерия аминокислот

Все α -аминокислоты, кроме глицина, имеющие один асимметрический α -углеродный атом существуют в виде пары энантиомеров. Природные α -аминокислоты с одним асимметрическим атомом углерода C^* относятся к *L*-ряду (*S*-конфигурация).



Гидроксипролин, треонин и изолейцин имеют два асимметрических атома углерода и существуют в виде двух *D,L* - пар.

Конфигурация *D,L* – пар для изолейцина



Природная аминокислота имеет конфигурацию *L*-трео:

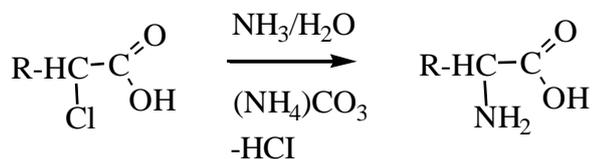
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 10,7^{\circ} \text{ в } \text{H}_2\text{O}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 40,8^{\circ} \text{ в } 20\% \text{ HCl}$$

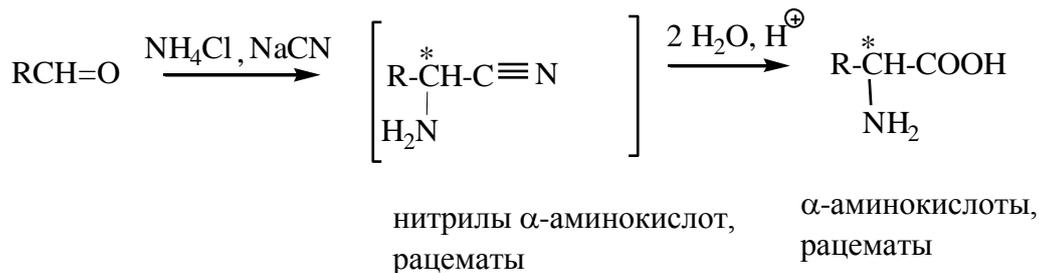
Методы получения аминокислот

Оптически активные аминокислоты получают из белкового гидролизата, микробиологическим и ферментативным методами. При химических способах получения образуются рацематы, которые используют, либо как таковые, либо разделяют.

1. Аммонолиз галогенкарбоновых кислот



2. Синтез по Штекеру – Зелинскому (модификация циангидринного синтеза оксикислот)

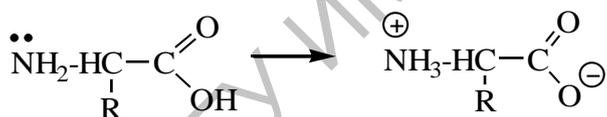


Особенности химических свойств

Аминокислоты, имея кислотную (карбоксильную) и основную (аминную) группу, являются амфотерными соединениями.

Аминокислоты реагируют с кислотами и основаниями, при этом образуются соли.

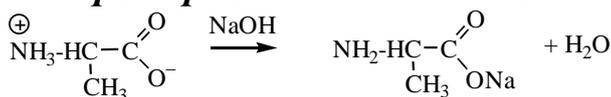
Наличие кислотной и основной групп в одной молекуле приводит к внутримолекулярному протонированию аминогруппы, поэтому аминокислоты существуют в виде внутренних солей – дипольных ионов, называемых цвиттер-ионами (от нем. слова *zwei* - два).



Дипольный ион (цвиттер-ион)

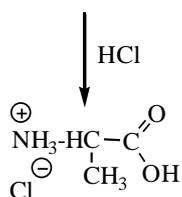
За счет ионного строения аминокислоты являются кристаллическими веществами с высокими температурами плавления, хорошо растворимы в воде и плохо растворимы в органических растворителях.

Амфотерность аминокислот



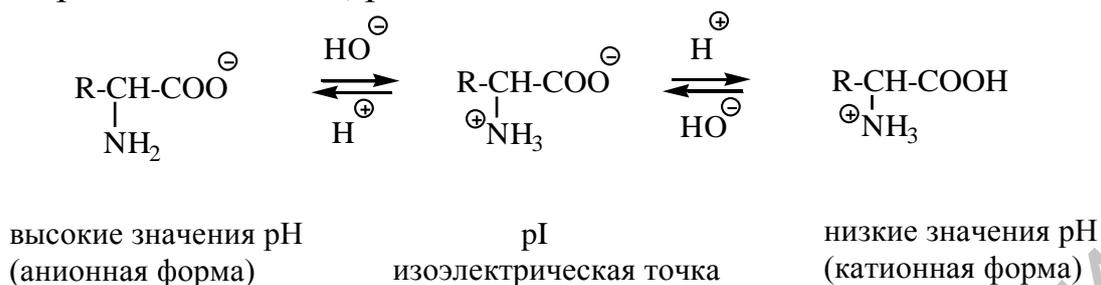
аланин

2-аминопропаноат натрия,
натриевая соль аланина



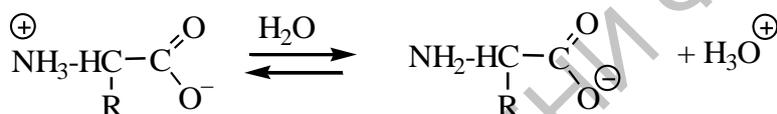
хлористый аланиний,
гидрохлорид аланина

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



В большинстве случаев водные растворы аминокислот имеют слабокислую реакцию, т.к. кислотность NH_3^+ выше основности группы COO^- .

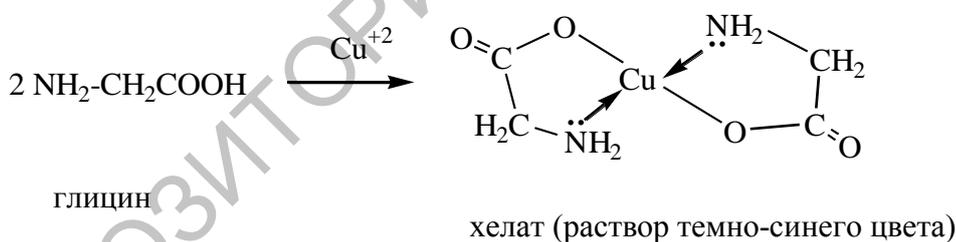
В воде аминогруппу протонируют молекулы воды.



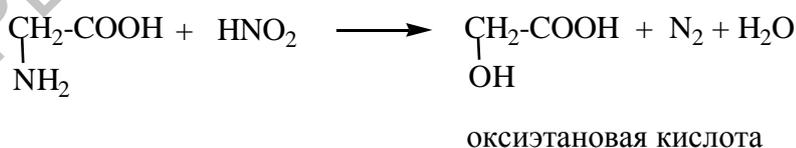
Аминокислоты более сильные кислоты, чем карбоновые, но более слабые основания, чем первичные амины.

Реакции по амино- и карбоксильной группам

1. **Образование хелатов** с ионами тяжелых металлов, реакция относится к качественным.

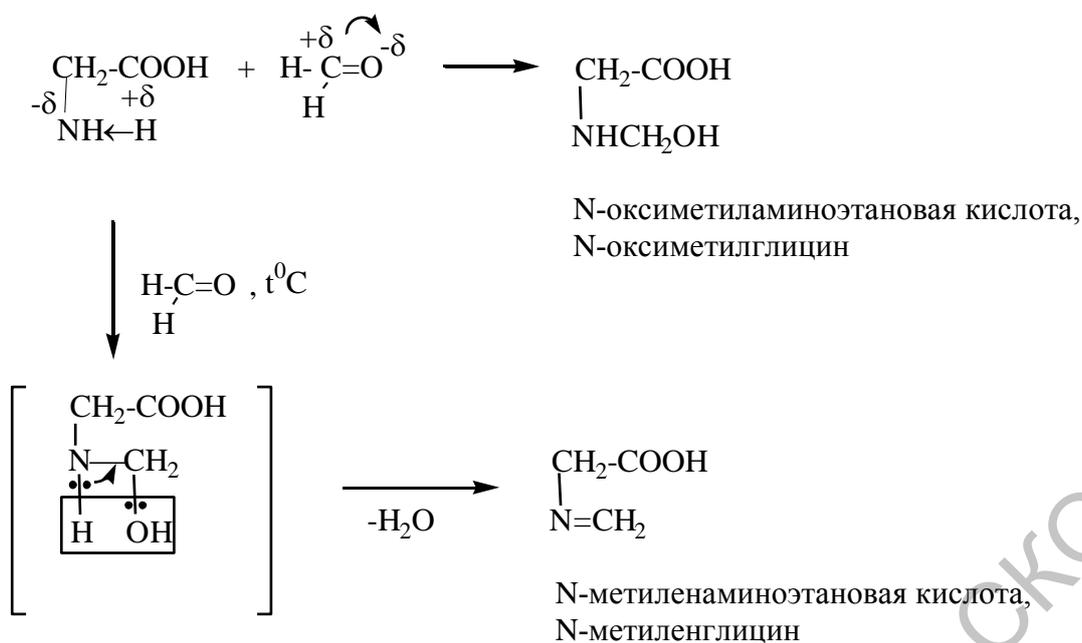


2. Реакция с NaNO_2/HCl (HNO_2)

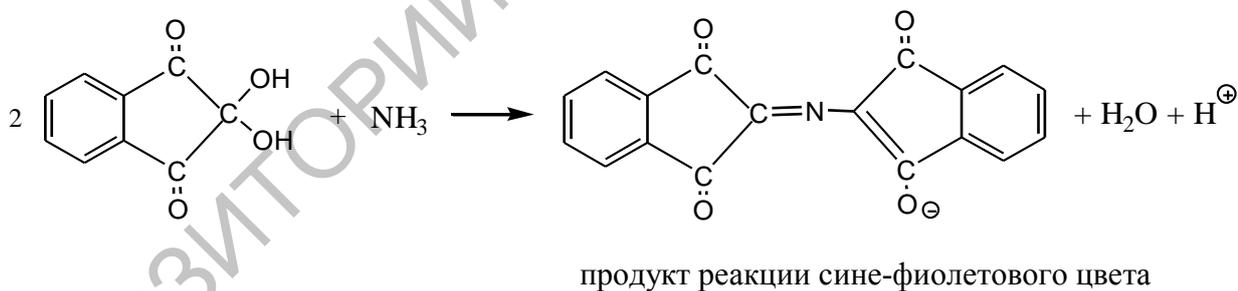
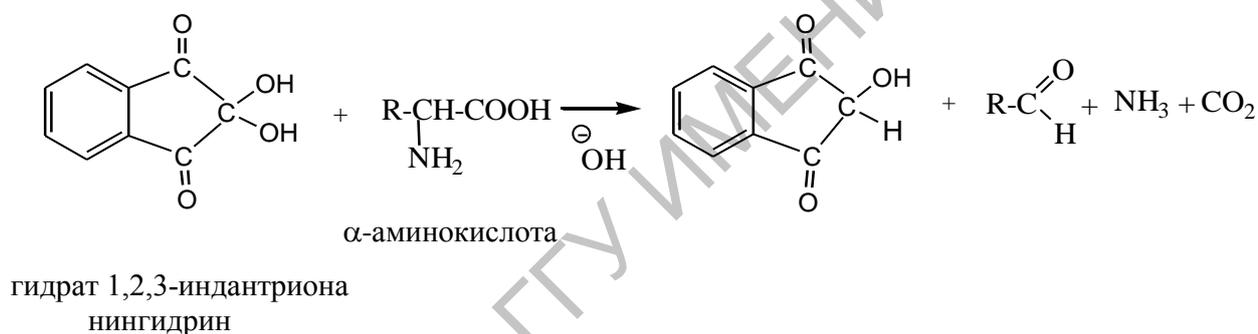


По объему выделившегося азота определяют количество аминокислот в растворе.

3. Алкилирование



6. Нингидринная реакция (качественная)

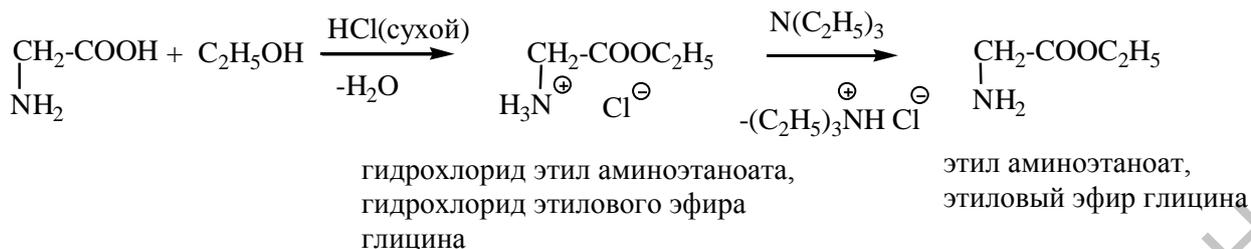


Пролин и гидроксипролин, у которых нет α - аминогрупп, в реакции с нингидрином образуют производное желтого цвета. Реакцию используют для колориметрического количественного определения аминокислот, в том числе в автоматических аминокислотных анализаторах.

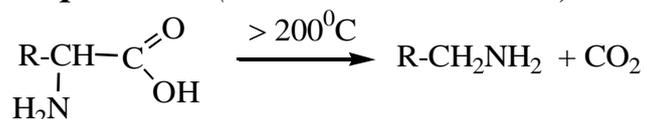
7. Этерификация

Этерификация аминокислот идет в два этапа. Сначала в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора получают соль сложного

эфира, а затем действием более сильного основания, например триэтиламина, выделяют сложный эфир аминокислоты.



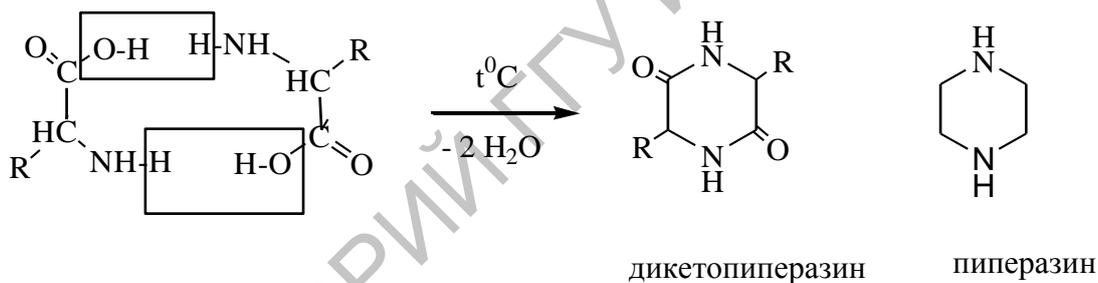
8. Декарбоксилирование (для α -аминокислот)



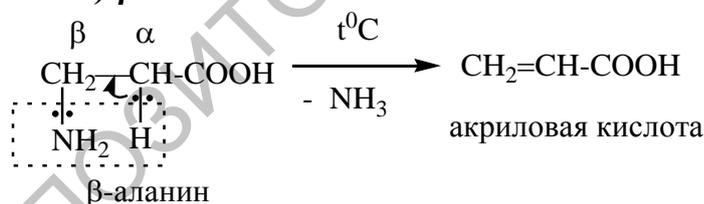
9. Термическое поведение аминокислот

а) α -аминокислоты

Межмолекулярная циклизация α -аминокислот приводит к образованию 6-членного цикла - **дикетопиперазина**, содержащего два амидных фрагмента.

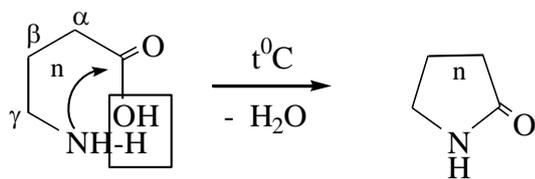


б) β -аминокислоты



в) γ , δ , ϵ -аминокислоты

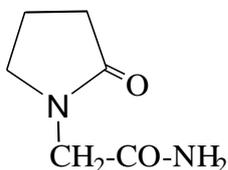
Внутримолекулярная циклизация γ , δ , ϵ -аминокислот с выделением молекулы воды дает очень важные производные аминокислот — циклические амиды, которые называют лактамами. Лактамный фрагмент присутствует в структуре ряда лекарственных препаратов (ноотропил, фенотропил), в структуре пуриновых и пиримидиновых оснований, алкалоидов (см. соответствующие темы).



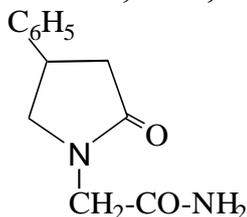
γ -аминомасляная кислота
(ГАМК)

лактам

$n=1$, бутиролактамы; $n=2$, валеролактамы; $n=3$, капролактамы



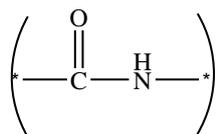
2-оксо-1-пирролидинацетамид
ноотропил или пирацетам



2-оксо-4-фенил-1-пирролидинацетамид,
фенотропил

2 Пептиды и белки

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



Молекулы пептидов могут содержать неаминокислотную компоненту. Пептиды, имеющие до 10 аминокислотных остатков, называются **олигопептидами** (дипептиды, трипептиды и т.д.)

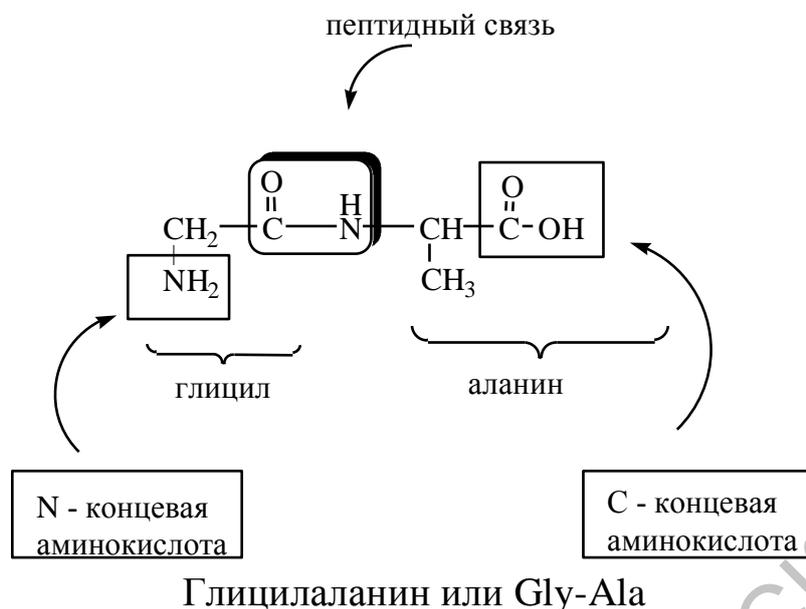
Пептиды, содержащие более 10 до 60 аминокислотных остатков, относят к **полипептидам**. Природные полипептиды с молекулярной массой более 6000 дальтон называют **белками**.

Номенклатура

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

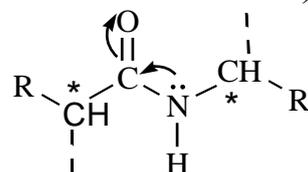
Примеры:

а)

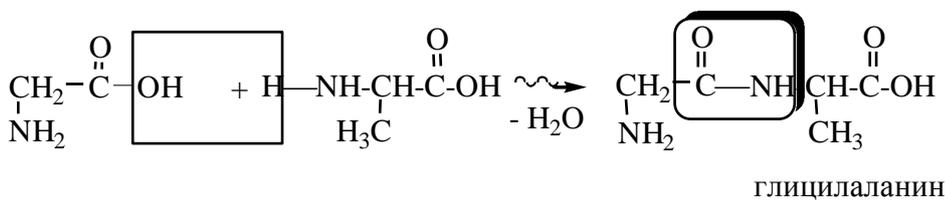


б) аланил-серил-аспаргил-фенилаланил-глицин или Ala – Ser – Asp – Phe – Gly. Здесь аланин N-концевая аминокислота, а глутамин – C-концевая аминокислота.

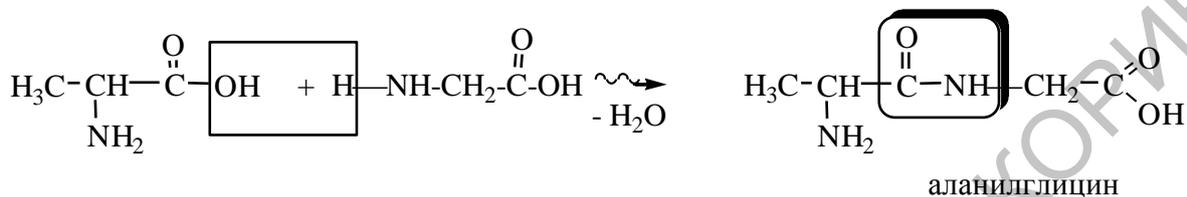
Строение пептидной связи. В амидах связь углерод-азот является частично двоевязанной вследствие р,π-сопряжения НПЭ атома азота и π-связи карбонила (длина связи C-N: в амидах – 0,132 нм, в аминах – 0,147 нм), поэтому амидная группа является плоской и имеет транс-конфигурацию. Таким образом, пептидная цепь представляет собой чередование плоских фрагментов амидной группы и фрагментов углеводородных радикалов соответствующих аминокислот. В последних вращение вокруг простых связей незатруднено, следствием этого является образование различных конформеров. Длинные цепи пептидов образуют α-спирали и β-структуры (аналогично белкам).



Синтез пептидов. В процессе синтеза пептида должна образоваться пептидная связь между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминной группой другой аминокислоты. Из двух аминокислот возможно образование двух дипептидов:



карбоксильная аминная
компонента реакции компонента реакции



Приведённые выше схемы являются формальными. Для синтеза, например, глицилаланина, необходимо провести соответствующие модификации исходных аминокислот (в данном пособии этот синтез не рассматривается).

Тема 13: Липиды

1. Биологическое значение и классификация липидов.
2. Нейтральные жиры, воска. Основные природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов
3. Фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды, стерины и стероиды
4. Перекисное окисление липидов мембран, антиоксидантная защита

1. Биологическое значение и классификация липидов

Под термином липиды (греч. *lipas* - жир) объединяют жиры и жироподобные вещества. Липиды представляют собой органические вещества, нерастворимые в воде, но растворимые в неполярных растворителях (эфире, хлороформе, бензоле). Они обнаруживаются во всех без исключения клетках и разделены на несколько классов, выполняющих специфические биологические функции. Наиболее распространенными в составе живой природы являются нейтральные жиры, или триацилглицерины, воски, фосфолипиды, стеролы. Содержание липидов в разных клетках сильно варьируется: от 2-3 % до 50-90 % в клетках семян растений и жировой ткани животных. Структурными компонентами большинства липидов являются жирные кислоты, молекулы которых содержат две части: длинноцепочечный углеводородный «хвост», имеющий гидрофобный характер, и карбоксильную группу, крайне гидрофильную. Жирные кислоты являются ценным источником энергии. При окислении 1 г жирных кислот высвобождается 38 кДж энергии и синтезируется в два раза большее количество АТФ, чем при расщеплении такого же количества глюкозы.

Жиры – наиболее простые и широко распространенные липиды. Они представляют собой эфиры трехатомного спирта (глицерина) и трех молекул жирных кислот. Жиры являются основной формой запаса липидов в клетке. У позвоночных животных примерно половина энергии, потребляемой клетками в состоянии покоя, образуется за счет окисления жиров. Жиры используются также в качестве источника воды (при сгорании 1 г жира образуется 1,1 г воды). Это особенно ценно для арктических и пустынных животных, под кожей которых откладывается толстый слой подкожного жира. Благодаря низкой теплопроводности он хорошо защищает организм от переохлаждения.

В зависимости от способности к гидролизу с образованием солей высших жирных кислот (мыл) липиды делят на омыляемые и неомыляемые (см. рисунок 1). Омыляемые липиды состоят из двух или более структурных компонентов, на которые они расщепляются при гидролизе под действием кислот, щелочей или ферментов липаз.

Основными структурными компонентами омыляемых липидов являются спирты и высшие жирные кислоты. Омыляемые липиды более сложного строения могут содержать остатки фосфорной кислоты, аминокспиртов, а также остатки моно- и олигосахаридов.

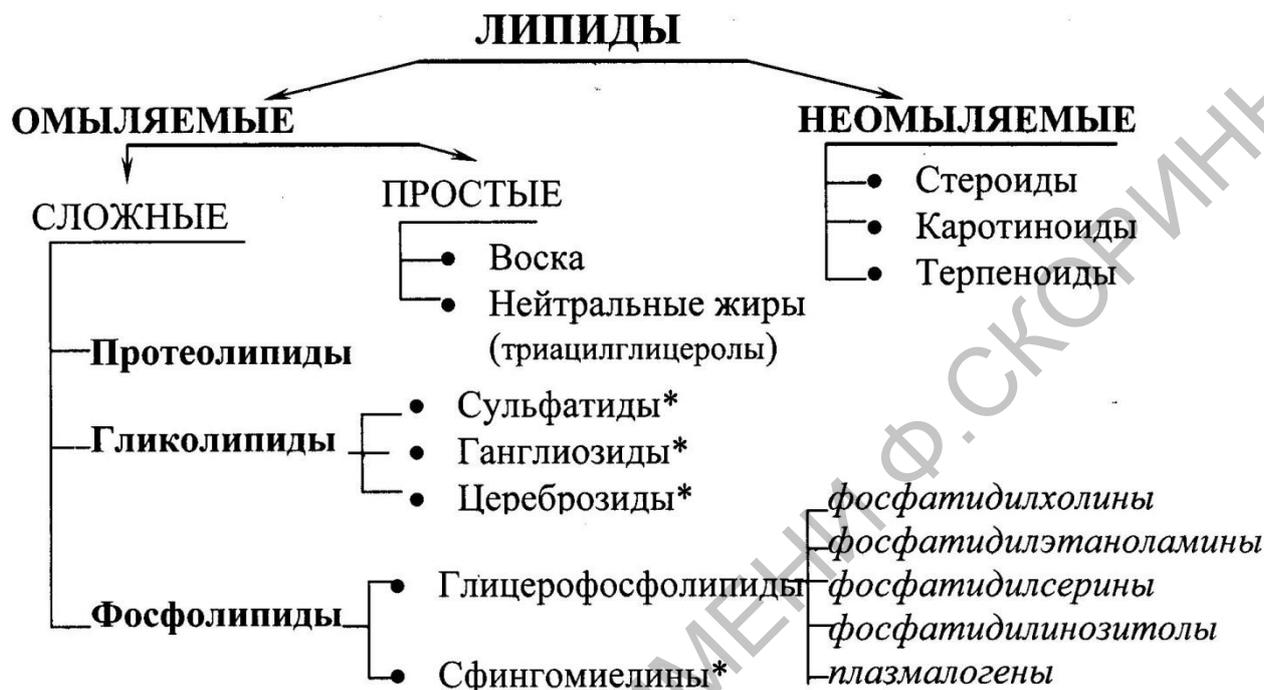
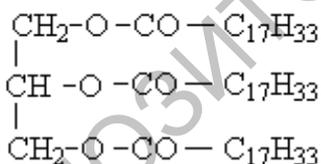
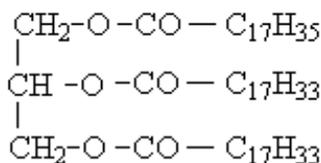


Рисунок 1 – Классификация липидов

Нейтральные липиды представляют собой сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов (высших одноатомных, глицерина, холестерина и др). Наиболее важными из них являются триацилглицериды и воски. Простые триацилглицериды содержат остатки одинаковых, смешанные – разных жирных кислот. Названия триацилглицеридов строятся на основе названий ацильных остатков, входящих в их состав жирных кислот.

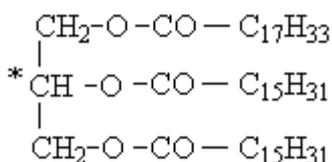


триолеиноилглицерин



дистеариоил -2-олеиноилглицерин

Смешанные триацилглицериды могут содержать хиральный атом углерода в положении 2 и иметь энантиомеры, например:



Триацилглицериды – малополярные, не растворимые в воде вещества, так как их молекулы не содержат сильнополярных или заряженных групп.

2 Нейтральные жиры, воска. Основные природные высшие жирные кислоты, входящие в состав липидов

В жирах обнаружено свыше двухсот жирных кислот, однако большинство из них присутствуют в незначительном количестве. В состав многих жиров входят в небольшом количестве низкомолекулярные кислоты (C_2 - C_{10}). Кислоты с числом атомов углерода выше 24 присутствуют в восках. Наиболее распространенные в жирах кислоты (основные жирные кислоты жиров) содержат от 12 до 16 атомов углерода. Большинство ненасыщенных кислот, участвующих в построении молекул природных ацилглицеринов, являются цис-изомерами.

Основные жирные кислоты в составе липидов:

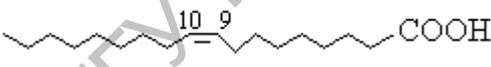
- *насыщенные*

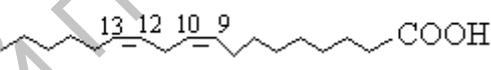
Масляная C_3H_7COOH

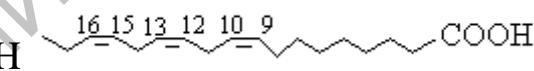
Пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$

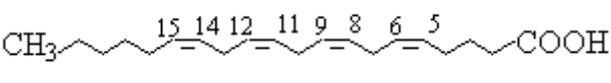
Стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$

- *ненасыщенные*

Олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ 

Линолевая $C_{17}H_{31}COOH$ 

Линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ 

Арахидоновая $C_{19}H_{31}COOH$ 

Ненасыщенные жирные кислоты (линолевая, линоленовая, арахидоновая) являются незаменимыми и поступают в организм человека в основном с растительными маслами. Насыщенные жирные кислоты синтезируются в организме из уксусной кислоты ферментативным путем.

Природные жиры и масла представляют собой смесь глицеридов, отличающихся, как правило, сочетанием относительно небольшого числа жирных кислот. Учитывая, что одним из структурных компонентов всегда является глицерин, свойства масел обуславливаются составом и положением жирных кислот в ацилглицерине. Несмотря на относительно небольшое число основных кислот (5-8), участвующих в образовании глицеридов, количество возможных триглицеридов может быть значительным:

- число разных жирных кислот в жире: 5, 6, 7, 8, 9, 10;
- число возможных триглицеридов: 75, 126, 196, 285, 405, 550.

Природные жиры содержат главным образом смешанные ацилглицерины, содержащие остатки различных кислот. В ацилглицеринах растительных масел положение 2 занято предпочтительно ненасыщенными ацилами.

Восками называются входящие в состав липидов сложные эфиры высокомолекулярных одноосновных кислот и одноатомных высокомолекулярных спиртов. В состав восков входят главным образом кислоты, содержащие 24-32 атома углерода, и спирты, углеродная цепочка которых состоит из 16-30 атомов углерода. Выделенные из природных источников воски содержат значительные примеси свободных жирных кислот, спиртов, углеродов.

В зависимости от происхождения различают воски растительные, животные, вырабатываемые насекомыми и ископаемые. Воски широко распространены в природе. В растениях они покрывают тонким слоем листья, стебли, стволы и плоды, предохраняя их от смачивания водой, высыхания, действия микроорганизмов. Из растительных промышленное значение имеют воски, покрывающие листья пальм (карнаубский воск), воски липидов риса и подсолнечника. Из восков животного происхождения наибольшую роль играют спермацет и спермацетовое масло, шерстяной жир, из восков насекомых – пчелиный. Первые два продукта выделяют из маслообразной массы, содержащейся в голове кашалота и в длинном канале, проходящем от его головы до хвоста. Твердый кристаллический продукт белого цвета, состоящий главным образом из цетилового эфира пальмитиновой кислоты, называется спермацетом, а жидкий продукт, оставшийся после его выделения, – спермацетовым маслом. Из одного кашалота получают 3-5 т спермацетового жира.

«Шерстяной жир» - жиропот овечьей шерсти от желтого до темно-коричневого цвета с резким, неприятным запахом. После специальной обработки из него получают слабоокрашенный мазеобразный продукт сложного химического состава, основной компонент которого - эфиры кислот C_{10} - C_{20} и спиртов C_{18} - C_{20} , ланолин. В шерсти овец содержится 5-10 % «шерстяного жира».

Пчелиный воск получают из пчелиных сот вытапливанием или экстракцией после удаления меда. Он состоит главным образом из эфиров кислот C_{26} - C_{30} и спиртов C_{14} - C_{31} и содержит до 15 % углеводов.

Ископаемые воски (горный воск, воск бурых углей) содержат до 70 % сложных эфиров кислот и спиртов с числом атомов углерода больше 24.

3 Фосфолипиды, сфинголипиды и гликолипиды, стерины и стероиды

Наиболее разнообразной и важной группой сложных липидов являются фосфолипиды, в состав которых входят фосфорная кислота, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, спирты (глицерин, инозит), сфингозин, азотистые основания (холин, этаноламин, серин), связанные между собой эфирной или амидной связью.

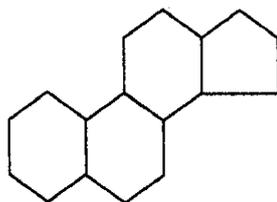
Это бесцветные или белые вещества без запаха, хорошо растворимые в диэтиловом эфире, хлороформе, плохо – в ацетоне. Фосфолипиды являются обязательной составной частью растений и животных, их содержание колеблется в широких пределах. Особенно много их в нервной и мозговых тканях (до 30 %).

Роль фосфолипидов в жизнедеятельности живого организма чрезвычайно велика. Вместе с белками и другими соединениями они участвуют в построении мембран («перегородок») клеток и субклеточных структур, выполняя роль «несущих конструкций», способствуют переносу химических веществ, а также осуществляют другие функции в биохимических процессах, протекающих в живом организме.

В промышленности фосфолипиды получают в качестве побочного продукта при производстве масел.

Гликолипиды – это группа липидов, построенных на основе сфингозина и содержащих, помимо остатка жирной кислоты, одну или несколько молекул сахаров (в основном глюкозу или галактозу). Гликолипиды являются компонентами клеточных мембран, особенно в миелиновой оболочке нервных волокон и на поверхности нервных клеток, а также компоненты мембран хлоропластов.

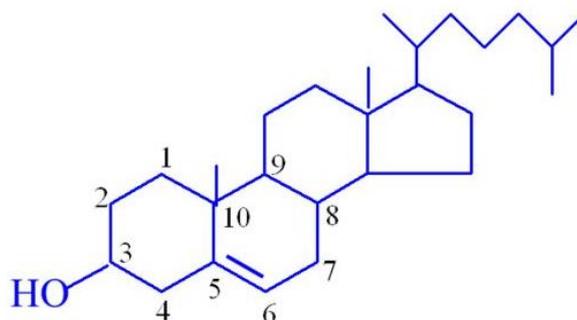
Стерины и стероиды. Стерины (от греческого слова *stereos* - твердый) представляют собой кристаллические спирты, каждая молекула которых содержит стеран (циклопентанпергидрофенантрен)- три сконденсированных шестичленных кольца и одно пятичленное кольцо.



Стеран (циклопентанпергидрофенантрен)

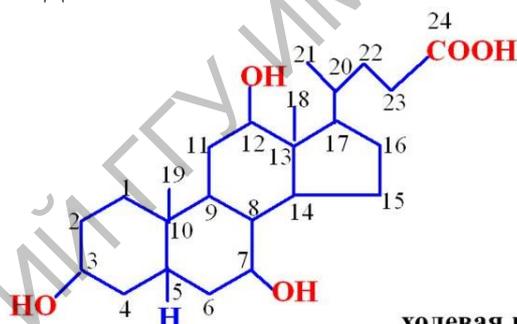
Кольца не бензольные, а насыщенные, за исключением одной или двух двойных связей. Гидроксильная группа присоединена к стволу углерода в положении 3 (C₃), метильные группы - к атомам C₁₀ и C₁₃, а цепь атомов, обычно C₈H₁₇, - к атому C₁₇.

Стерины присутствуют во всех тканях растений и животных. Важнейший стерин животных - *холестерин* $C_{27}H_{46}O$.



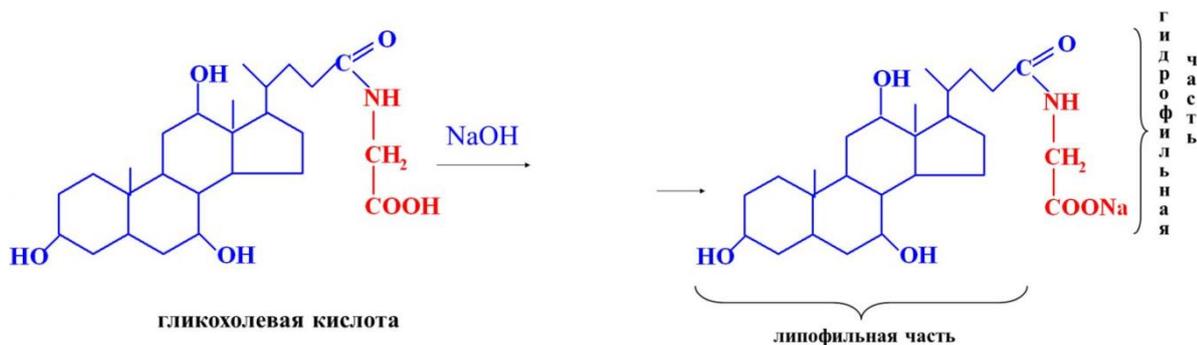
холестерин

Холестерин и его эфиры жирных кислот, попадая в клетки кишечника, соединяются с белками и образуют липопротеиды, которые переносятся кровью во все ткани организма, в частности в мозг. Кроме того, человеческий организм ежедневно синтезирует из ацетат-иона примерно 1000 мг холестерина. С пищей же человек получает ежедневно 500 - 1000 мг (куриные яйца - высокохолестериновый продукт, одно яйцо содержит около 250 мг этого вещества). Холестерин разрушается в организме в тех же количествах, в которых и поступает: выводится он из организма с желчью в виде желчных кислот.



холевая кислота

Желчные кислоты имеют карбоксильную группу на конце боковой цепи. Так, холевая кислота $C_{24}H_{40}O_5$ отличается от холестерина тем, что при атоме C_{17} имеет боковую цепь – $CH-(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$, а при атомах C_7 и C_{13} - гидроксильные группы. Желчные кислоты – стероиды. Скорость превращения холестерина в желчные кислоты пропорциональна его концентрации в крови, причем состояние равновесия достигается при определенной концентрации, зависящей от количества холестерина, поступающего в организм, и от генотипа человека (от присущей ему активности ферментов, контролирующих синтез и распад холестерина). Для большинства людей эта концентрация лежит в пределах 150-250 мг на децилитр крови.



Ограниченное потребление жиров, особенно жиров животного происхождения (насыщенных жиров), несколько снижает уровень содержания холестерина в крови. Яичный холестерин, однако, не представляет опасности. У большинства людей даже десять яиц в сутки не повышают содержания холестерина в крови более чем на несколько процентов. Регулированию содержания холестерина в крови могут способствовать некоторые другие питательные вещества, входящие в состав яиц, весьма ценного пищевого продукта, например лецитины. Для предотвращения сердечных заболеваний путем поддержания низкого уровня содержания холестерина в крови, по-видимому, наиболее важно ограничить потребление сахарозы - обычного сахара.

Важную группу стероидов составляют гормоны. К важнейшим женским половым гормонам – эстрогенам – относятся эстрадиол, эстрон, эстриол. Эстрадиол – гормон, вырабатываемый клетками фолликул в яичниках, содержащих созревшие яйца. Интерстициальные клетки семенников вырабатывают один из мужских половых гормонов в андростерон. Их образование вызывает появление вторичных мужских половых признаков.

Кортизон – важный стероидный гормон, синтезируемый корой надпочечников. Кортизон используют в медицине как мощное противовоспалительное и противоаллергическое средство, однако при длительном приеме он оказывает сильное побочное действие. В медицине применяются и многие другие, родственные ему соединения (кортикостероиды). Адренокортикотронный гормон (АКТГ) - белковый гормон, стимулирующий выработку кортикостероидов корой надпочечников. Молекулярная масса этого гормона 3500; АКТГ крупного рогатого скота содержит 39 аминокислотных остатков. И этот гормон используется в медицине.

Витамин Д – жирорастворимый витамин, относящийся к группе стероидов. Витамин Д должен содержаться в пище для предотвращения рахита – заболевания, при котором происходит неправильное развитие костей и неудовлетворительный рост зубов. Для сохранения здоровья необходимо ежедневно получать лишь очень небольшое количество витамина Д – примерно 0,01 мг (400 международных единиц, МЕ). Этот

витамин растворим в жирах, он содержится в рыбьем жире, получаемом из печени трески, в яичных желтках, молоке, в очень небольших количествах и в других пищевых продуктах.

4 Перекисное окисление липидов мембран, антиоксидантная защита

Реакции перекисного окисления липидов (ПОЛ) являются свободнорадикальными и постоянно происходят в организме. Перекисное окисление липидов включает в себя несколько стадий:

1. Инициация.
2. Развитие.
3. Разветвление.
4. Обрыв цепи.

Перекисному окислению липидов в первую очередь подвергаются полиненасыщенные жирные кислоты, свободные или входящие в состав омыляемых липидов.

Свободнорадикальное окисление нарушает структуру многих молекул. В белках окисляются некоторые аминокислоты. В результате разрушается структура белков, между ними образуются ковалентные «сшивки», всё это активирует протеолитические ферменты в клетке, гидролизующие повреждённые белки. Активные формы кислорода легко нарушают и структуру ДНК. Неспецифическое связывание Fe^{2+} молекулой ДНК облегчает образование гидроксильных радикалов, которые разрушают структуру азотистых оснований. Но наиболее подвержены действию активных форм кислорода жирные кислоты, содержащие двойные связи, расположенные через CH_2 -группу. Именно от этой CH_2 -группы свободный радикал (инициатор окисления) легко отнимает электрон, превращая липид, содержащий эту кислоту, в свободный радикал.

Основным субстратом для свободно-радикальных реакций являются двойные связи полиненасыщенных жирных кислот. В **клеточных мембранах** полиненасыщенные жирные кислоты находятся в составе фосфолипидов и гликолипидов. Большое количество фосфолипидов с полиненасыщенными жирными кислотами локализуется в **оболочке липопротеинов** высокой, низкой и очень низкой плотности.

В результате свободнорадикального окисления жирных кислот образуются гидроперекиси и **диеновые конъюгаты** (первичные продукты), которые очень нестабильны. При участии металлов переменной валентности они быстро метаболизируют во вторичные (**альдегиды** и **диальдегиды**) и третичные (**шиффовы основания**) продукты перекисного окисления липидов.

В момент инициации гидроксил-радикалом атакуется метиленовая группа, расположенная между двойными связями, и выбивается электрон, восстанавливающий гидроксил-радикал до воды. Далее следует перестановка двойной связи, смещение радикальной группы и взаимодействие ее с кислородом. В результате образуется **липопероксильный радикал**.

Дальнейшее взаимодействие полученного липопероксильного радикала с соседними жирными кислотами приводит к его нейтрализации и появлению новых липоперекисных радикалов, т.е. к развитию линейной цепной реакции с появлением новых окисленных жирных кислот.

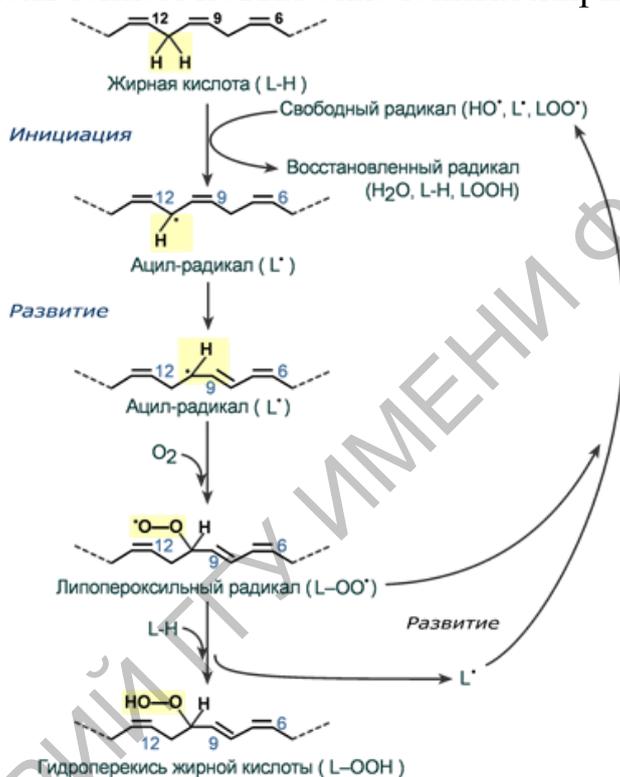


Рисунок 2 – Развитие реакций перекисного окисления липидов

Кроме линейного развития, может происходить ветвление реакции за счет получения гидроперекисью электронов от каких-либо металлов или при воздействии излучения.

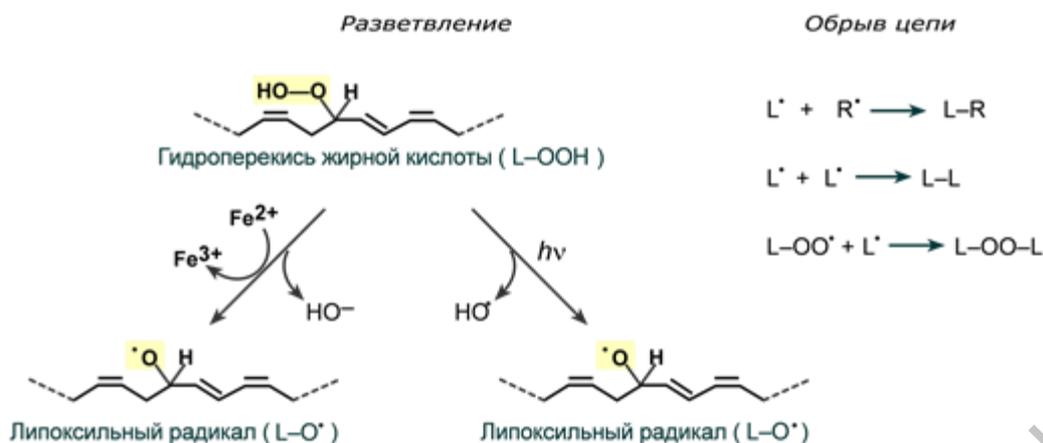
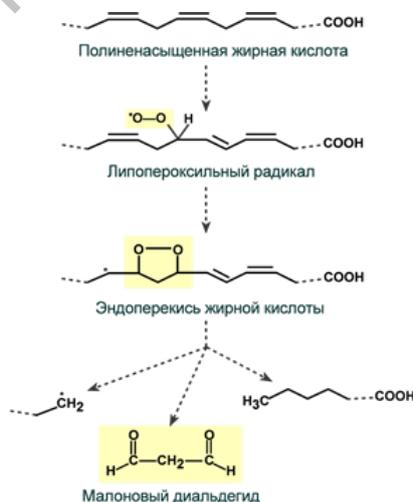


Рисунок 3 – Разветвление и обрыв реакций перекисного окисления липидов

Обрыв цепной реакции происходит при взаимодействии радикалов друг с другом или в реакции с различными антиоксидантами, например, витамином Е, который отдаёт электроны, превращаясь при этом в довольно стабильную окисленную форму.

Первичными продуктами ПОЛ являются **гидроперекиси жирных кислот**, они подвергаются дальнейшему распаду с образованием вторичных продуктов ПОЛ – различных спиртов, кетонов, альдегидов и диальдегидов, эпоксидов и других соединений.

Наиболее реакционноспособным из **вторичных** продуктов ПОЛ является малоновый диальдегид (МДА), который способен образовывать ковалентные связи с NH₂-группами белков и иных молекул с образованием шиффовых оснований.



**Рисунок 4 – Схема реакций образования малонового диальдегида
Роль малонового диальдегида**

Малоновый диальдегид (МДА), образующийся при перекисном окислении липидов, способен реагировать с ϵ -NH₂-группами **лизина** или N-концевыми аминокислотами белков, с NH₂-группами **фосфолипидов** и **гликозаминов**. МДА формирует мостики внутри молекул и между ними с образованием **шиффовых оснований**.

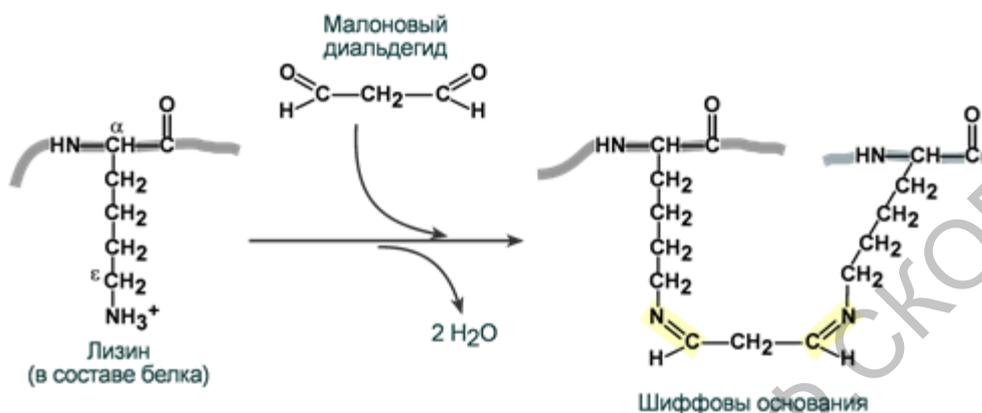


Рисунок 5 – Роль малонового диальдегида в образовании сшивок между белками

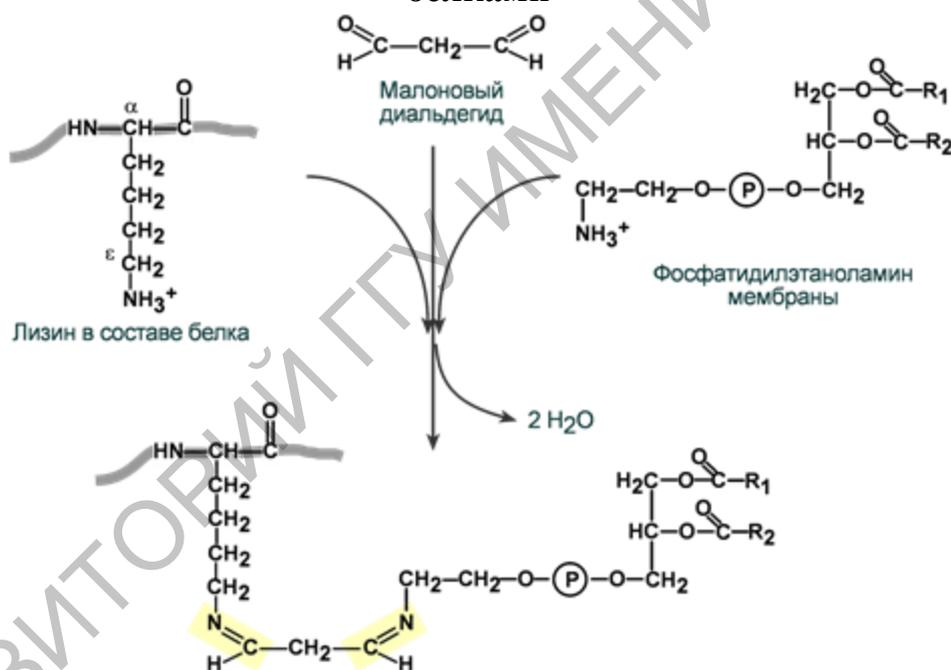


Рисунок 6 – Роль малонового диальдегида в образовании сшивок между белками и фосфолипидами

В конечном результате после окислительной атаки в белках появляются поперечные сшивки внутри одной молекулы, между разными белками, между белками и фосфолипидами. Из-за этого активность ферментативных белков изменяется, возможности структурных и сократительных белков падают, каналобразующие белки мембраны

деформируются, и проницаемость мембран возрастает, жизнеспособность и функционирование клетки уменьшаются.

Агрессивность свободных радикалов надо контролировать. Для защиты от свободных радикалов клетками были выработаны эффективные механизмы молекулярных реакций ликвидации АФК, называемые системой антиоксидантной защиты.

По локализации антиоксиданты можно разделить:

плазмы крови – аскорбиновая кислота, билирубин, мочевиная кислота, трансферрин, церулоплазмин, β -каротин,

мембранные – токоферол, убихинон, каротиноиды,

внутриклеточные – супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза, глутатион-S-трансфераза, глутатион, ферритин, металлотионеины, пероксиредоксины, тиоредоксины.

По природе и действию выделяют ферментативные и неферментативные антиоксиданты (таблица 1).

Таблица 1 – Ферментативные и неферментативные антиоксиданты

<i>Ферментативные</i>	<i>Неферментативные</i>
1. Супероксиддисмутаза 2. Каталаза 3. Глутатионпероксидаза 4. Глутатион-S-трансфераза 5. Лактопероксидаза 6. Тиреопероксидаза 7. Пероксиредоксины 8. Церулоплазмин	1. Белки и пептиды трансферрин, ферритин, металлотионеины, тиоредоксины, глутатион. 2. Нутриенты витамины – аскорбиновая кислота, токоферол, каротиноиды – β -каротин, ликопин, биофлавоноиды – кверцетин, ресвератрол, проантоцианиды, селен. 3. Метаболиты билирубин, мочевиная кислота, убихинон.

Антиоксидантные белки

1. Тиоредоксины – семейство небольших белков, содержащих расположенные рядом остатки цистеина (-Цис-Гли-Про-Цис-). В отношении антиоксидантной защиты их функция сходна с таковой у глутатиона и частично с ней перекрывается. С помощью HS групп **тиоредоксины** выполняют функции:

- восстановление активности некоторых ферментов (пероксиредоксины, метионин-сульфоксид-редуктаза),

- кофактор редуктаз, используемых при синтезе дезоксирибонуклеотидов и при активации витамина К,
- восстановление дисульфидных связей в белках.

Тиоредоксин также изменяет степень окисления **сигнальных белков** клеточных процессов, как например, активация фермента ASK-1 (*apoptosis signal-regulating kinase1*), который подавляет апоптоз и стимулирует клеточный рост.

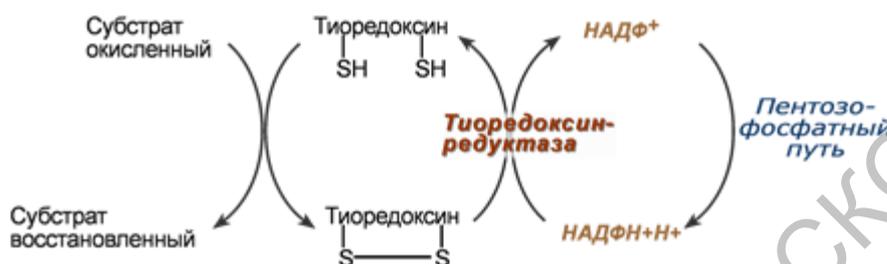


Рисунок 7 – Участие тиоредоксина в антиоксидантной защите и его восстановление

2. Металлотионеины – небольшие, богатые цистеином (до 30% от состава) белки, способные связывать ионы металлов переменной валентности, такие как **железо, цинк и медь**, тяжелые металлы (например, **кадмий и ртуть**). В результате действия этих белков металлы, способные отдавать электроны, "выходят из игры" и не способствуют образованию свободных радикалов.

3. Другие белки проявляют антиоксидантную активность благодаря способности связывать ионы **железа** и предотвращать реакцию Фентона. Например, ионы **Fe³⁺** в крови связываются с **трансферрином**, а внутри клетки – с **ферритином**.

Неферментативные небелковые антиоксиданты – это соединения, имеющие такой атом водорода, связь которого с атомом углерода гораздо слабее, чем связь C–H в молекуле, например, полиненасыщенной жирной кислоты. Поскольку разрыв связи в молекуле антиоксиданта требует меньше энергии, то он легко отдает свой атом водорода, нейтрализуя свободный радикал. Но сам антиоксидант при этом переходит в радикальную форму, хотя и в **слабо активную, химически инертную**, поскольку взаимодействие с молекулой жирной кислоты для нее энергетически невыгодно. Более вероятно взаимодействие этого радикала с другими свободными радикалами.

Природными "целенаправленными" антиоксидантами являются **токоферол** (витамин E), **каротиноиды** (например, ликопин, и также ретинол), **аскорбиновая кислота** (витамин C), **липоевая кислота** (витамин N).

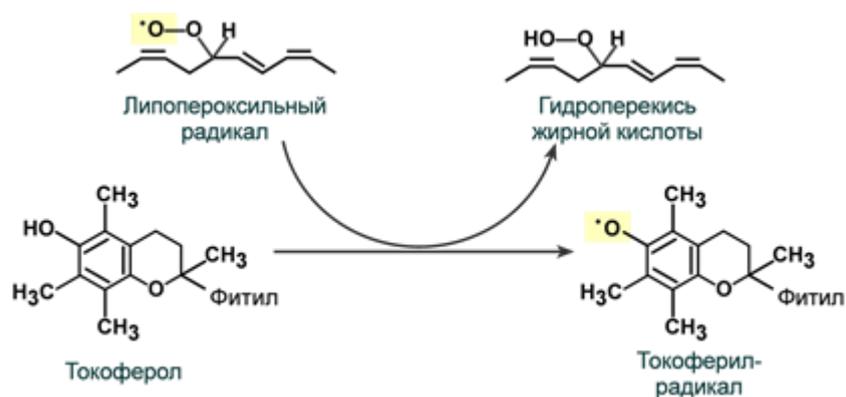


Рисунок 8 – Участие токоферола в нейтрализации перекисных радикалов

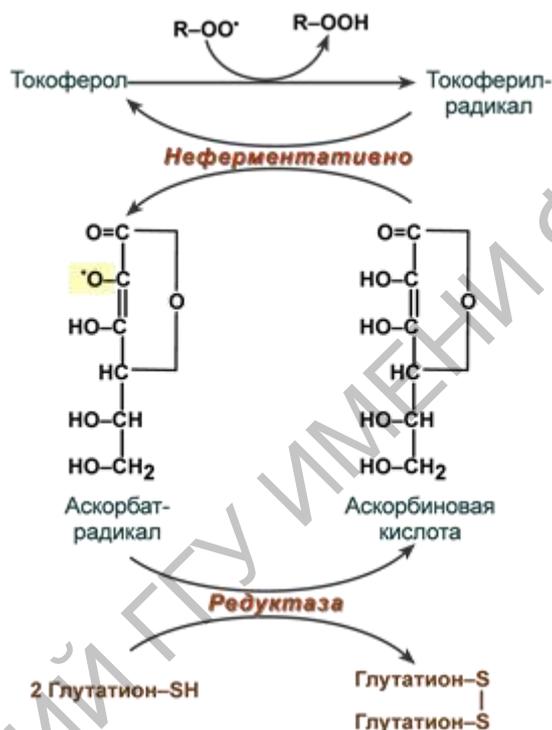


Рисунок 9 – Восстановление окисленного токоферола

2. Целый ряд веществ с совершенно иной функцией или метаболиты иных процессов могут выступать в роли ловушек свободных радикалов – это **бензойная** и **мочевая** кислоты, **билирубин**, **биофлавоноиды**, одно- и многоатомные **спирты**, **мелатонин**, **эстрогены**. Их химическая структура позволяет восстанавливать АФК и возникающие малоактивные радикальные формы либо взаимодействуют между собой, либо метаболизируют своим обычным образом, либо нейтрализуются природными антиоксидантами.

Биофлавоноиды – это класс растительных полифенолов, обладающих многочисленными функциями и составляющих группу витамина Р. Антиоксидантное действие они проявляют благодаря способности захватывать свободные радикалы. Наиболее известными являются **кверцетин**, **рутин**, **ресвератрол**. В настоящее время биофлавоноиды относят к **незаменимым факторам** питания.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

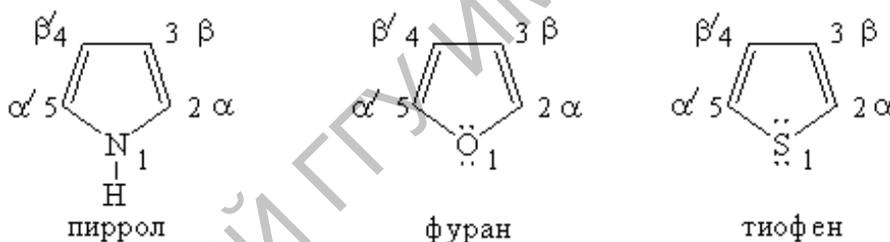
Тема 14: Гетероциклические соединения

1. Классификация, распространение в природе. Ароматичность гетероциклов.
2. Наиболее важные азотзамещенные представители: пиррол, пиридин, индол, пиримидин, пурин
3. Главные структурные элементы нуклеиновых кислот. Производные пиримидина и пурина

1. Классификация, распространение в природе. Ароматичность гетероциклов

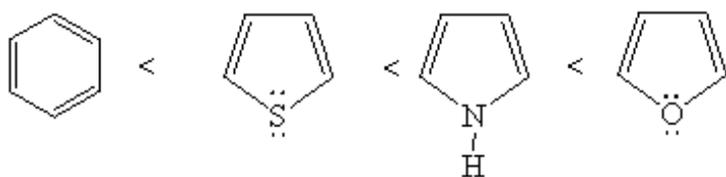
Гетероциклические соединения – циклические соединения, в состав которых кроме атомов углерода и водорода входят другие, так называемые гетероатомы – N, O, S, P, Se называются гетероциклическими соединениями. По программе курса мы рассматриваем синтез и реакционную способность наиболее важных гетероциклов, содержащих атомы N, O, S (пятичленные, шестичленные и некоторые конденсированные гетероциклы).

Пятичленные гетероциклы: фуран, тиофен, пиррол, их строение



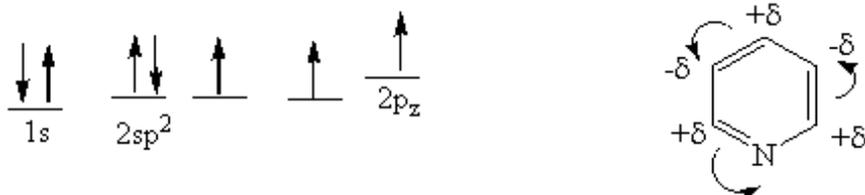
Все три цикла относятся к ароматическим. Атомы углерода, азота, кислорода, серы находятся в sp^2 -гибридизации, ароматический секстет электронов составлен из $4p\text{-}\bar{e}_{\text{ат.С}}$ и $2p\text{-}\bar{e}_{\text{ГЛ}}$ (см. также тему “Арены, критерии ароматичности”). Ароматические системы этих гетероциклов относятся к -избыточным, т.к. на 5 атомов цикла приходится $6p\text{-}\bar{e}$. Аналогично устроены молекулы фурана и тиофена.

Являясь ароматическими системами, пятичленные гетероциклы вступают преимущественно в реакции электрофильного замещения в специальных условиях. Их реакционная способность значительно выше реакционной способности бензола, для реакций требуются более мягкие реагенты. Примерный ряд изменения реакционной способности коррелируются с электроотрицательностью гетероатома (чем выше эта величина, тем выше реакционная способность гетероцикла).



Пиридин относится к ароматическим соединениям, ароматический секстет которого состоит из $5p\text{-}\bar{e}$ атомов углерода и $1p\text{-}\bar{e}$ атома азота, НПЭ атома азота находится на sp^2 -гибридной орбитали и не участвует в образовании секстета, что обуславливает наличие основных свойств пиридина.

Распределение электронов в атоме азота пиридина:

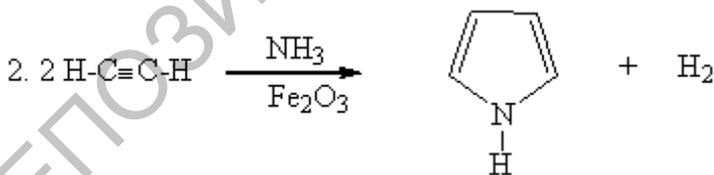
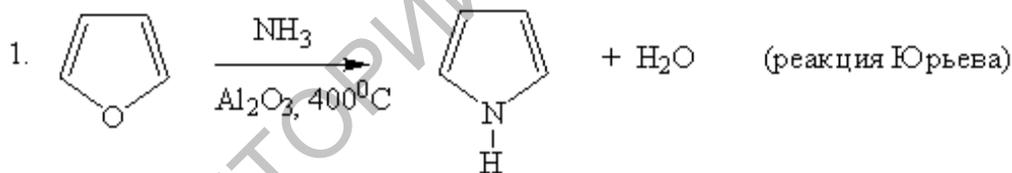


За счет большей электроотрицательности атома азота по сравнению с атомом углерода, электронная плотность $p\text{-}\bar{e}$ в пиридине стянута к атому азота, поэтому ароматическая система пиридина называется -дефицитной.

2. Наиболее важные азотзамещенные представители: пиррол, пиридин, индол, пиримидин, пурин

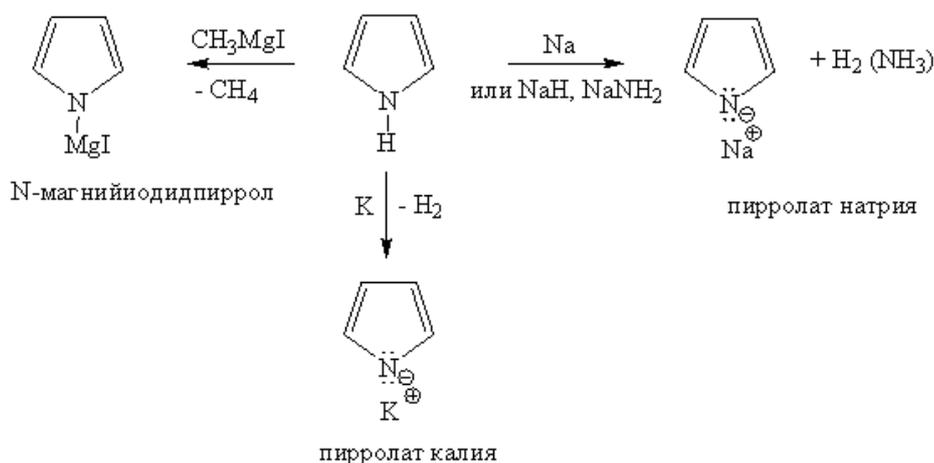
Пиррол представляет собой бесцветное масло, легко окисляющееся при стоянии. Для производных пиррола характерно красное окрашивание сосновой палочки, смоченной конц. соляной кислотой.

Методы получения



Для пиррола характерны реакции электрофильного замещения, S_EAr , протекающие в особых условиях и преимущественно по -положению. Пиррол проявляет также свойства NH-кислоты.

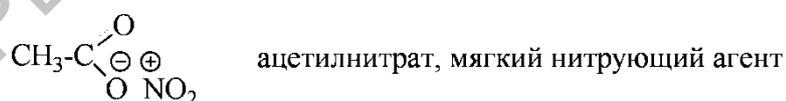
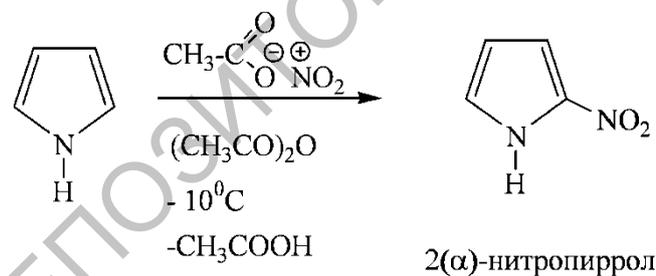
Пиррол является слабой NH-кислотой, $pK_{a\text{ N-H}}$ 3.8, и способен реагировать со щелочными металлами и сильными основаниями.



Основные свойства атома азота пиррола практически отсутствуют за счет включения его неподеленной пары электронов в ароматический секстет, но пиррол способен протонироваться по положениям 1,2,3, образующиеся при этом катионы после разрыва C-C и C-N-связей далее полимеризуются. Это свойство разрушаться под действием минеральных кислот называется ацидофобностью. Следствием ацидофобности является недопустимость ведения реакций пиррола в кислой среде.

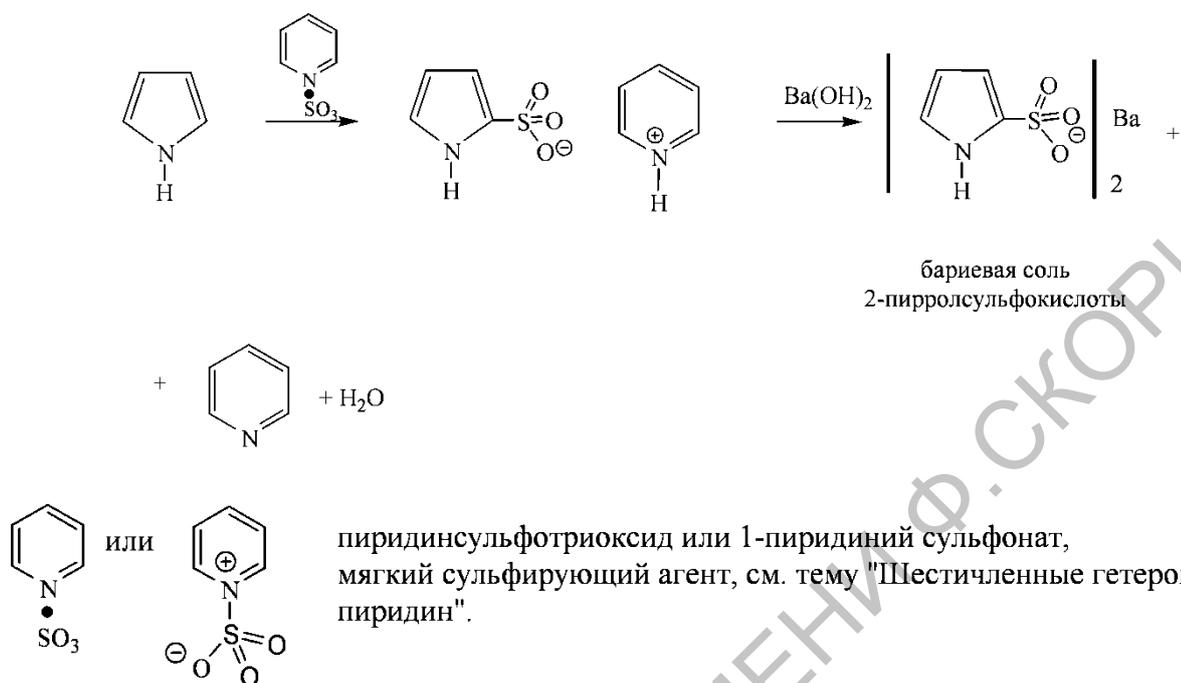
Молекула пиррола поляризована в сторону более электроотрицательного атома азота. Из двух возможных σ -комплексов (α или β), образующихся после атаки электрофила, более устойчивым является α - σ -комплекс, и реакции идут преимущественно по -положению (если это положение занято, то по или).

При нитровании пиррола не используют нитрующую смесь или азотную кислоту вследствие его ацидофобности, применяют мягкий нитрующий агент – ацетилнитрат, который получают из азотной кислоты и уксусного ангидрида.

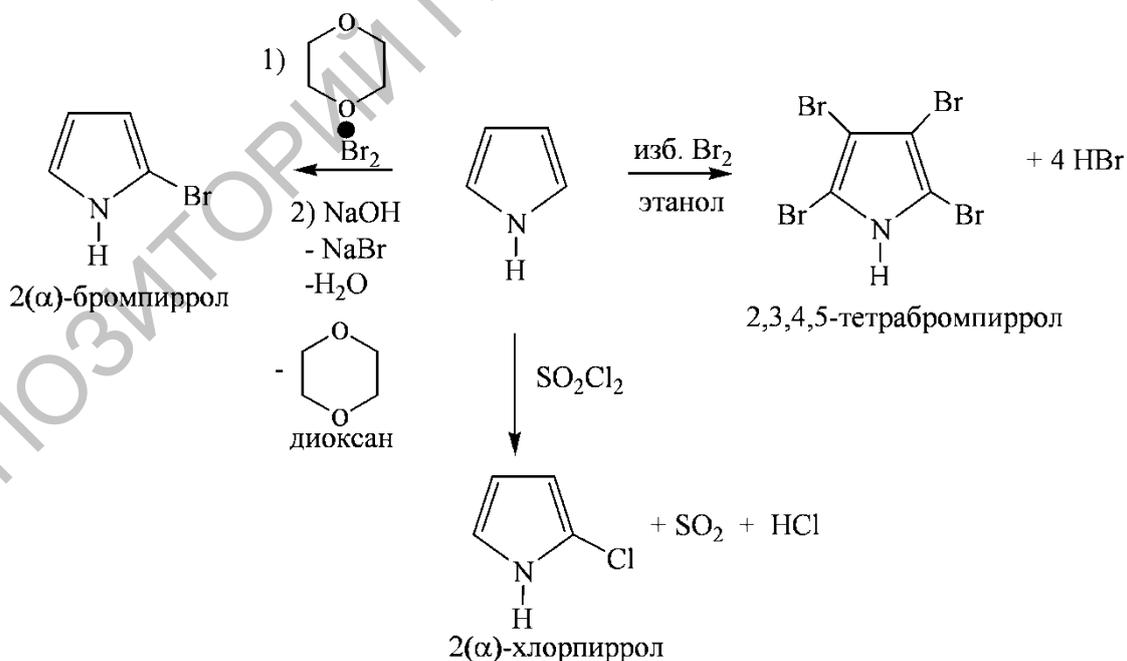


Сульфирование пиррола проводят с помощью пиридин-сульфотриоксида (получение в теме «Пиридин»), серную кислоту нельзя использовать. На первом этапе образуется соль 2-пирролсульфокислоты и пиридина, который является третичным амином. Далее действуют более

сильным основанием – гидроксидом бария и получают бариевую соль 2-пирролсульфокислоты. Сульфокислоты пиррольного ряда нестабильны и их выделяют в виде бариевых солей.



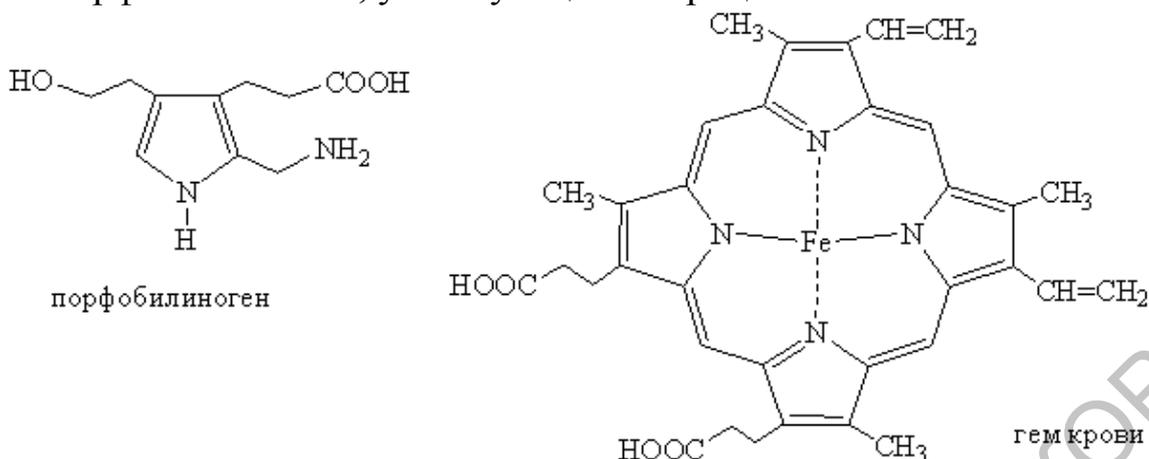
Для моногалогидирования используют диоксан-бромид и хлористый сульфурил, эти же реагенты применяют для моногалогидирования фенола. Бромирование бромом приводит к тетрабромпроизводному.



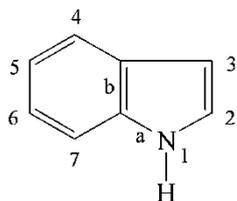
Биологические свойства производных пиррола

Пиррол является родоначальником обширного класса соединений, относящихся к порфиринам, – это гемоглобин, хлорофилл, билирубин

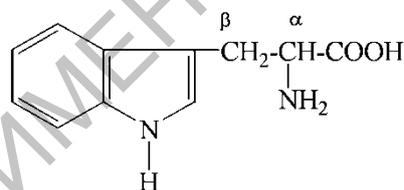
(красящее вещество желчи). В живой клетке эти пигменты синтезируются из порфобилиногена, участвующего в процессе основного метаболизма.



К биологически важным конденсированным производным пиррола относится бензо[b]пиррол – индол. Существует обширная химия производных индола. Ниже приводятся некоторые биогенные его производные.

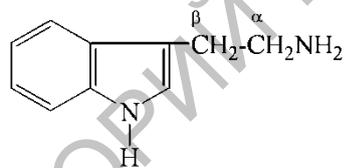


бензо[b]пиррол,
индол



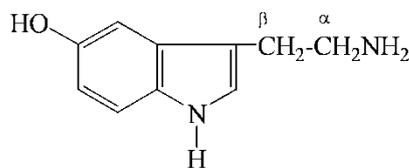
3-(3-индолил)-2-аминопропановая кислота,
триптофан (Tr)

(одна из незаменимых аминокислот)



2-(3-индолил)этиламин,
триптамин

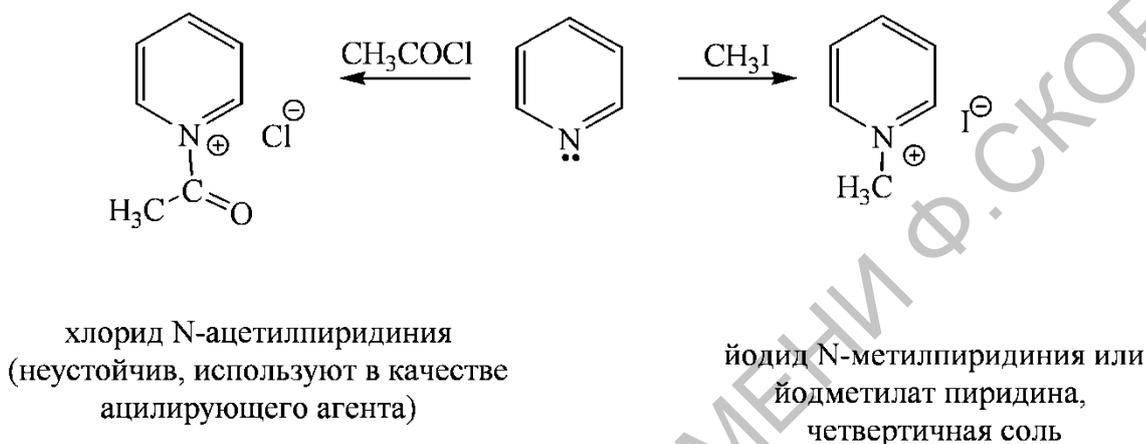
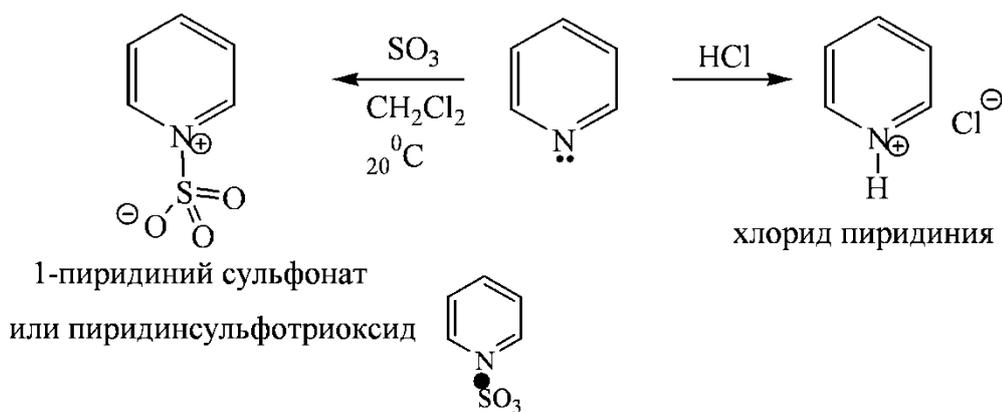
(эндогенный амин, образуется при
декарбоксилировании триптофана)



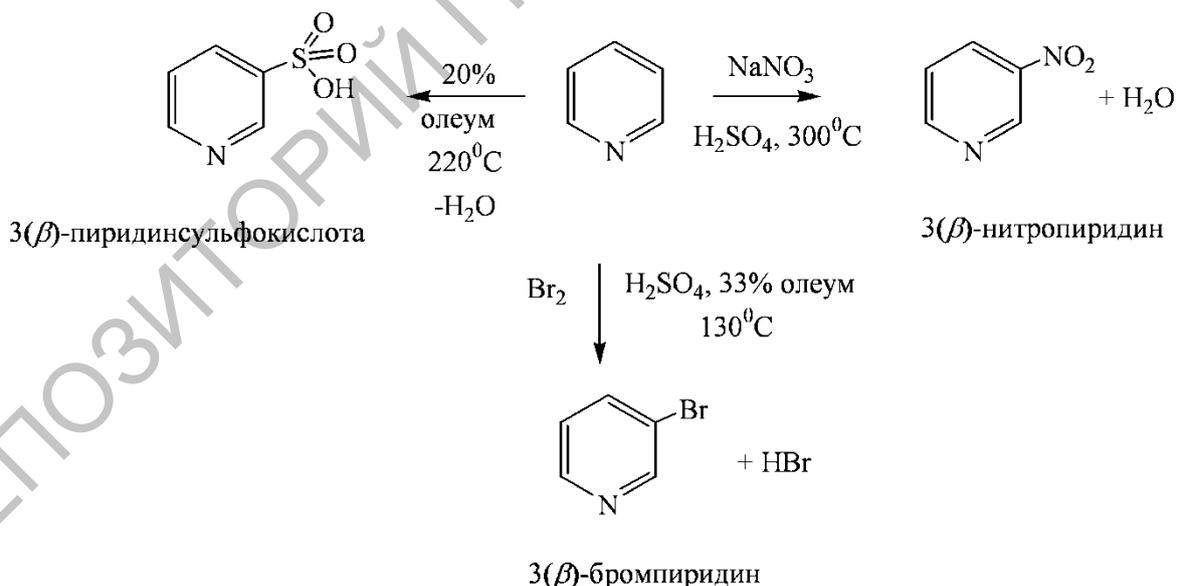
2-(5-окси-3-индолил)этиламин,
серотонин (нейромедиатор)

образуется при метаболизме из
триптофана

Пиридин проявляет свойства третичного амина, вступает в реакции электрофильного замещения и реакции нуклеофильного замещения. Пиридин относится к очень слабым основаниям и слабым нуклеофилам. Причиной является электронное строение атома азота (sp^2): из-за большей доли s-орбитали (по сравнению с sp^3 -гибридизацией) НПЭ атома азота находится достаточно близко к ядру, что снижает возможности атома азота предоставлять эту пару при образовании солей и проявлении нуклеофильных свойств. Тем не менее пиридин легко образует соли с минеральными и органическими кислотами, алкилируется и ацилируется.

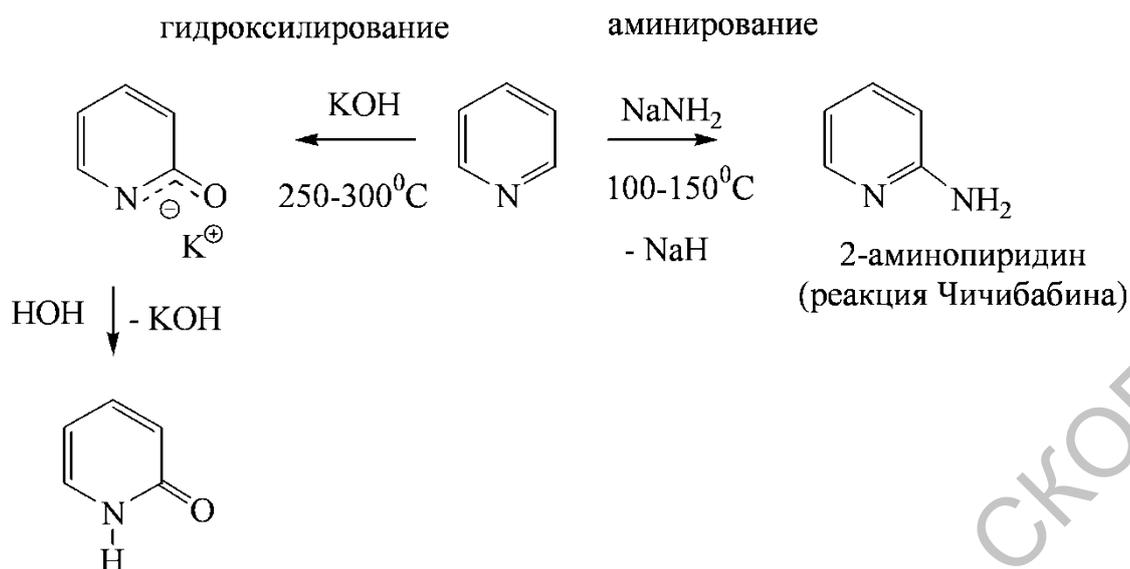


Реакции электрофильного замещения идут с трудом в очень жестких условиях.



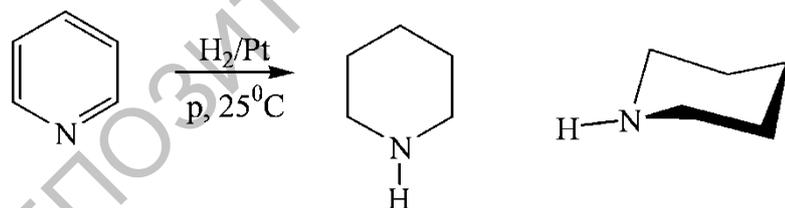
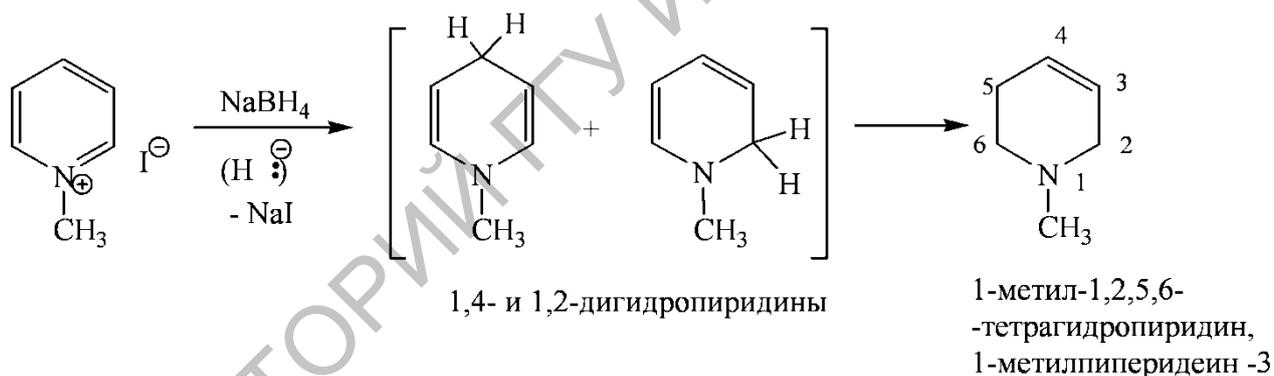
Реакции нуклеофильного замещения не были характерны для бензола и его гомологов. Введение в ароматическое ядро атома азота приводит к его обеднению электронами и, как следствие, появлению реакций нуклеофильного замещения. Но электроноакцепторные свойства атома азота недостаточно велики, поэтому реакции идут в жестких

условиях в (β)-положение.



α-пиридон

При восстановлении пиридина в зависимости от природы восстановителя получают циклические вторичные амины, содержащие в 3-ем положении двойную связь – пиперидеины-3, либо полностью насыщенные - пиперидины.



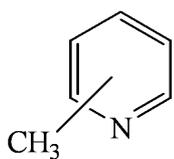
1,2,3,4,5,6-гексагидропиридин,
пиперидин

Пиперидин имеет кресловидную конформацию, атом азота находится в sp^3 -гибридизации, и пиперидин является более сильным основанием ($K_b \cdot 10^{-3}$), чем пиридин. Для пиперидина характерны свойства, аналогичные свойствам вторичных алифатических аминов. Пиперидин

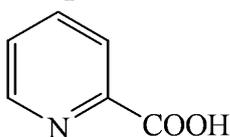
входит в состав природных соединений, например – алкалоиды конин и анабазин.

Биологически активные производные пиридина и пиперидина

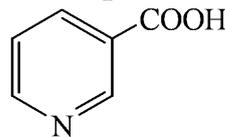
Гомологи пиридина, пиридинкарбоновые кислоты и их производные.



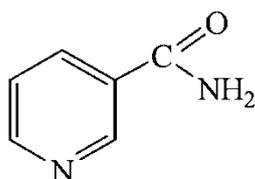
2(3,4)-метилпиридины,
 $\alpha(\beta,\gamma)$ -пиколины



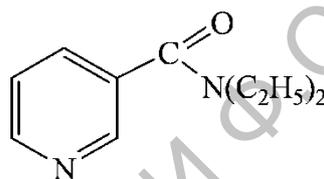
2(α)-пиридинкарбоновая кислота,
пиколиновая кислота



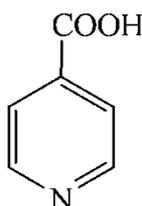
3(β)-пиридинкарбоновая кислота,
никотиновая кислота или
провитамин PP



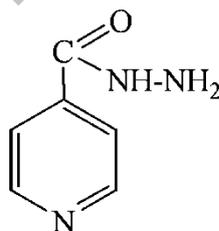
амид никотиновой кислоты
никотинамид,
витамин PP



N,N-диэтиламид никотиновой кислоты
кордиамин или корамин
стимулятор центральной нервной системы,
водорастворимый заменитель камфоры

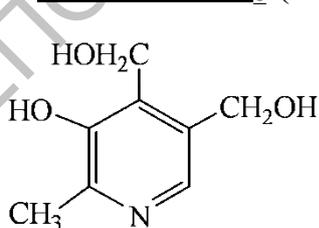


4(γ)-пиридинкарбоновая
кислота,
изоникотиновая кислота

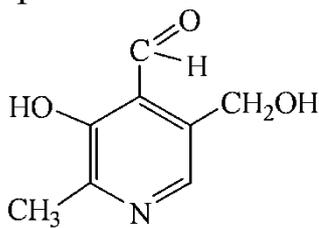


гидразид изоникотиновой кислоты,
изониазид,
противотуберкулезное действие

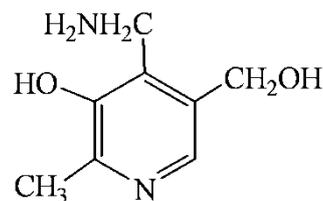
Витамины В₆ (катализаторы азотистого обмена)



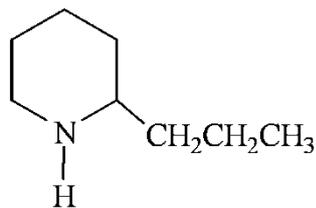
3-гидрокси-5-гидроксиметил-
2-метил-4-пиридилметанол,
пиридоксин



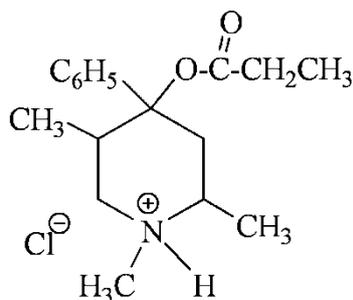
3-гидрокси-5-гидроксиметил-
2-метилизоникотинальдегид,
пиридоксаль



4-амино-5-гидрокси-
6-метил-3-пиридилметанол,
пиридоксамин

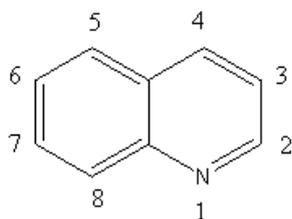


2-н-пропилпиперидин,
кониин,
алкалоид цекуты (яд)



гидрохлорид пропионата
1,2,5-триметил-4-фенилпиперидин-4-ола,
промедол,
анальгетик

Хинолин является конденсированным производным пиридина. По агрегатному состоянию – бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом, легко окисляется.

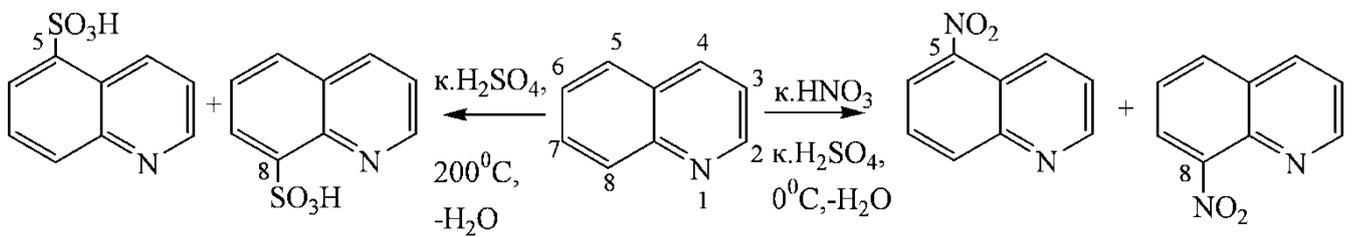


ХИНОЛИН

Реакционная способность

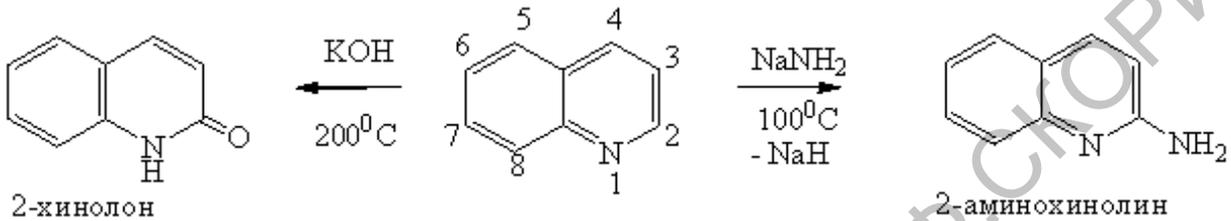
Аналогично пиридину хинолин проявляет свойства третичного амина (образует соли, четвертичные соли), а также вступает в реакции электрофильного и нуклеофильного замещения.

Если реакции идут в кислой среде пиридиновый фрагмент молекулы за счет протонирования становится труднодоступным для атаки электрофила (E^+), поэтому E^+ атакует бензольный фрагмент молекулы, и реакции идут по положениям 5 и 8 (в этом случае резонансный гибрид энергетически более выгоден). При отсутствии кислоты электрофильные реакции идут по положению 3. Хинолин более реакционноспособен, чем пиридин, но значительно уступает нафталину.



5- и 8-хиолинсульфокислоты
(8- образуется преимущественно)

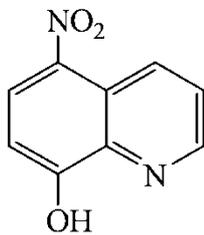
5- и 8-нитрохинолины



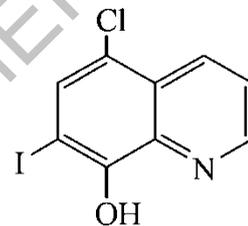
2-хинолон

2-аминохиолин

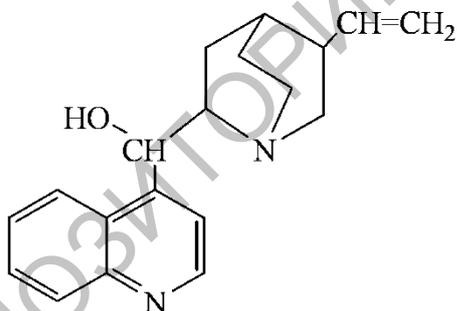
Биологически активные производные хинолина



8-окси-5-нитрохиолин,
нитроксилин (5-НОК)

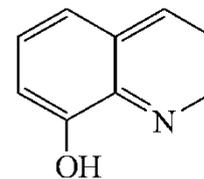


8-окси-5-хлор-7-йодхиолин,
энтеросептол



4-хиолинил(5-винил-1-азабицикло[2.2.2]окт-2-ил)метанол,
хинин,

алкалоид хинного дерева
избирательно действует на
малярийный плазмодий

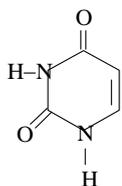


8-оксихиолин,
хинозол

Хинозол, нитроксилин, энтеросептол являются антисептиками при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

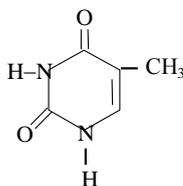
3. Главные структурные элементы нуклеиновых кислот. Производные пириимидина и пурина

- Пириимидиновые основания (производные пириимидина)



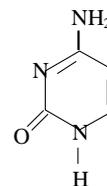
урацил (У)

2,4-диоксопириимидин



тимин (Т)

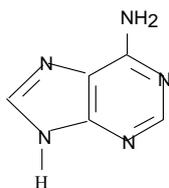
5-метилурацил



цитозин (Ц)

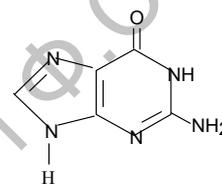
4-амино-2-оксо-пириимидин

- Пуриновые основания (производные пурина)



аденин (А)

6-аминопурин



гуанин (Г)

2-амино-6-оксопурин

Пириимидиновые и пуриновые основания проявляют ароматический характер: имеют плоскостную структуру, так как входящие в их состав атомы С и N находятся в sp^2 -гибридизации, замкнутую сопряженную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую $(4n+2)$ π -электронов. Ароматичность гетероциклов лежит в основе их относительно высокой термодинамической стабильности.

Тема 15 (1): Нуклеиновые кислоты

1. Нуклеиновые основания. Ароматические свойства. Лактим-лактаминная таутомерия
2. Нуклеозиды и нуклеотиды
3. Структура нуклеиновых кислот

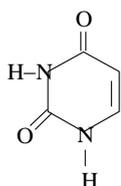
1. Нуклеиновые основания. Ароматические свойства. Лактим-лактаминная таутомерия

Нуклеиновые кислоты встречаются в организме не в свободном виде, а в составе нуклеопротеинов. Молекулы нуклеиновых кислот заряжены отрицательно. Белковые компоненты нуклеопротеинов – положительно, потому что в них много аргинина и лизина. Связи между нуклеиновыми кислотами и белками – ионные.

Нуклеиновые кислоты – гетерополимеры, их мономерами являются мононуклеотиды. Мононуклеотид состоит из азотистого основания+рибоза у РНК (или дезоксирибоза у ДНК) – вместе они составляют нуклеозид, и остатка фосфорной кислоты.

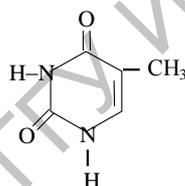
Нуклеиновые основания, их таутомерные формы

- Пиримидиновые основания



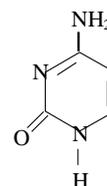
урацил (У)

2,4-диоксопиримидин



тимин (Т)

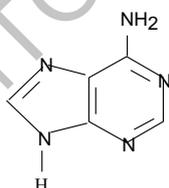
5-метилурацил



цитозин (Ц)

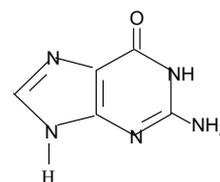
4-амино-2-оксо-пиримидин

- Пуриновые основания



аденин (А)

6-аминопурин



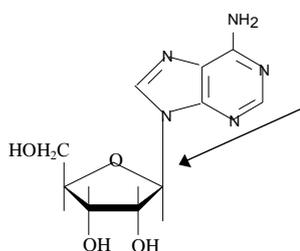
гуанин (Г)

2-амино-6-оксопурин

Пиримидиновые и пуриновые основания проявляют ароматический характер: имеют плоскостную структуру, так как входящие в их состав атомы С и N находятся в sp^2 -гибридизации, замкнутую сопряженную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую $(4n+2)$ π -электронов. Ароматичность гетероциклов лежит в основе их относительно высокой термодинамической стабильности.

Нуклеиновые основания растворимы в воде, их растворы имеют слабощелочную реакцию среды (рН 8-9).

Известно, что гидрокси- и аминопроизводные гетероциклического ряда способны к лактим-лактамной и амина-аминной таутомерии. Таутомерные формы образуются в результате перехода протона (H^+) от кислотного центра (ОН- или NH_2 группа) к основному центру ($:N$). При физиологических условиях нуклеиновые основания существуют только в лактамной и аминной формах. В лактамных формах гетероциклы сохраняют ароматичность и имеют плоскостное строение.

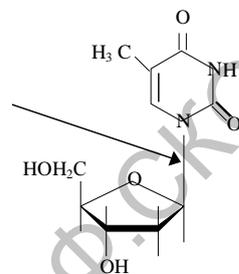


Аденозин

N-9 - β -D-рибофуранозиладенин

анти-аденозин

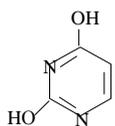
N -
гликозидная
связь



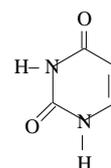
Тимидин

N-1 - β -D-деоксирибофуранозилтимин

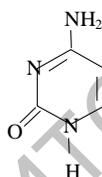
анти-тимидин



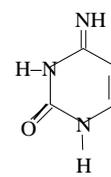
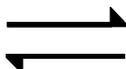
лактимная форма урацила



лактамная форма урацила

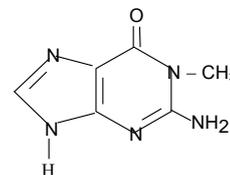
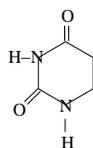
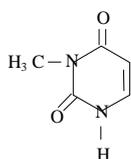


аминная форма Ц



иминная форма Ц

• Минорные основания встречаются в структуре НК бактерий, вирусов, т-РНК.



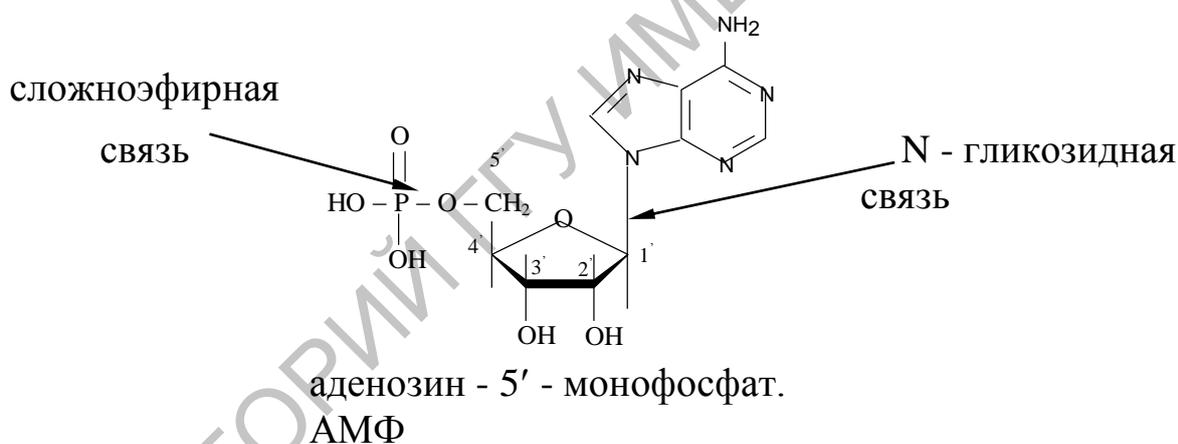
3-N-метилурацил (МУ) дигидроурацил (УН) 1-N-метилгуанин (МГ)

2. Нуклеозиды и нуклеотиды

Нуклеозиды представляют собой N-гликозиды, образованные гетероциклическими азотистыми основаниями и полуацетальным гидроксиллом рибозы или дезоксирибозы. D-рибоза и 2-дезоксид-рибоза в состав природных нуклеозидов входят в фуранозной форме (атомы углерода в них нумеруют цифрой со штрихом). Гликозидная связь осуществляется между аномерным атомом углерода C₁ рибозы или дезоксирибозы и атомом азота N₁ пиримидинового и N₉ пуринового оснований. Природные нуклеозиды всегда являются β-N-гликозидами.

Нуклеотиды – это фосфорные эфиры нуклеозидов, являющиеся структурными единицами нуклеиновых кислот. Они образуются по реакции фосфорилирования, протекающей по типу реакций нуклеофильного замещения, приводящей к формированию сложноэфирной связи.

Остатки рибозы могут фосфорилироваться по трем положениям: C₂' , C₃' и C₅' , а дезоксирибозы – по двум: C₃' и C₅' .



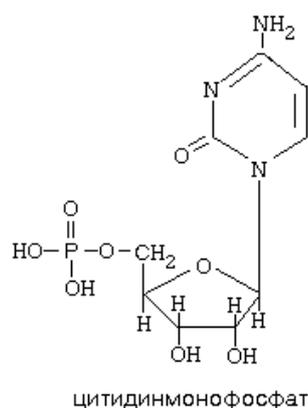
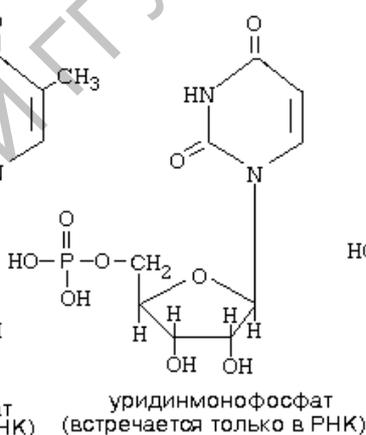
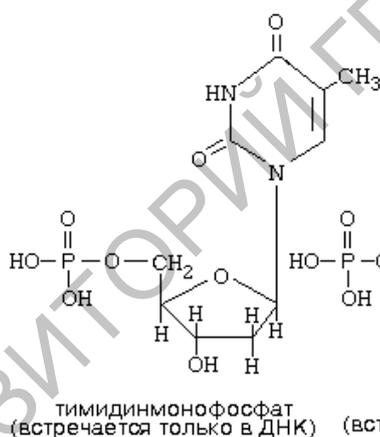
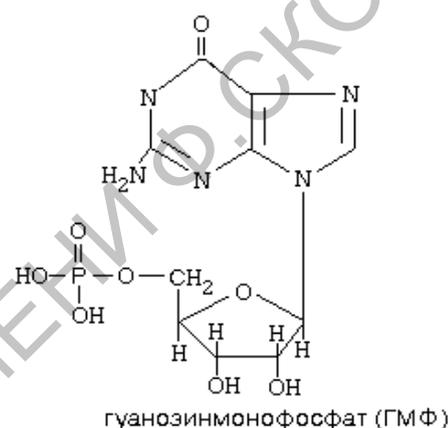
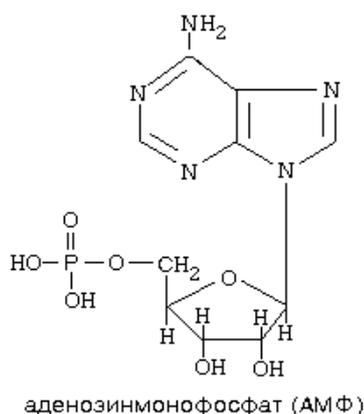
За счет фосфатного остатка нуклеотиды проявляют свойства двухосновной кислоты и при физиологических значениях рН (7,34) полностью ионизированы. Для нуклеотидов используют два вида названий. Одно включает наименование нуклеозида с указанием положения в нем фосфатного остатка (например, аденозин-5'-фосфат), другое строится с добавлением суффикса **-иловая кислота** к названию остатка пиримидинового основания (например 5'-уридиловая кислота) или пуринового основания (например 5'-адениловая кислота).

Нуклеотиды входят в состав нуклеиновых кислот; но, кроме того, они встречаются в клетке также в свободном состоянии, выполняя энергетические и регуляторные функции. К наиболее важным из них

относятся циклические нуклеотиды, аденозинтрифосфат и гуанозинтрифосфат.

Номенклатура нуклеотидов

Азотистое основание	Нуклеозид	Нуклеотид
аденин	аденозин	аденозинмонофосфат (АМФ)
гуанин	гуанозин	гуанозинмонофосфат (ГМФ)
урацил	уридин	уридинмонофосфат (УМФ)
тимин	тимидин	тимидинмонофосфат (ТМФ)
цитозин	цитидин	цитидинмонофосфат (ЦМФ)

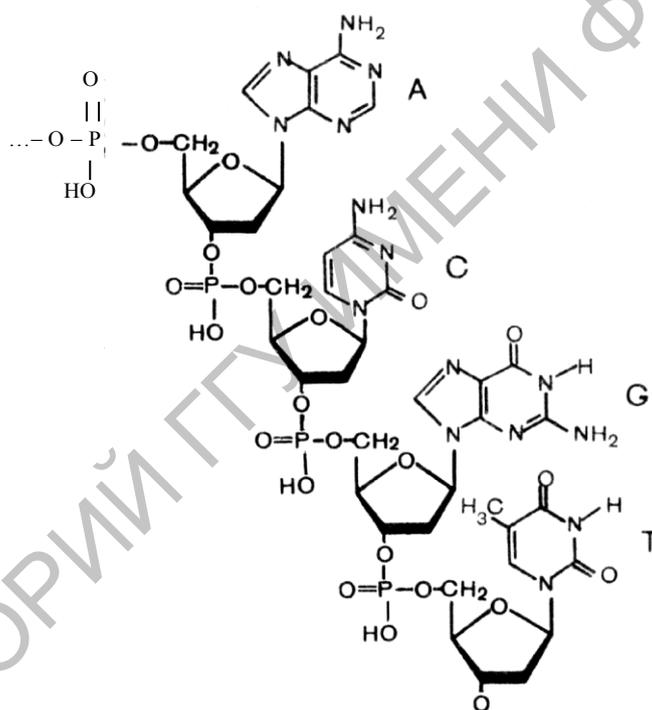


3. Структура нуклеиновых кислот

Первичная структура нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты представляют собой макромолекулы, построенные из нуклеотидов, соединенных в линейную последовательность фосфодиэфирными связями. Рибонуклеотиды образуют РНК, дезоксирибонуклеотиды – ДНК.

Мононуклеотиды в структуре нуклеиновых кислот связываются друг с другом через остатки фосфорной кислоты, которые образуют две

сложноэфирные (фосфодиэфирные) связи: с С - 3' предыдущего нуклеотидного звена и с С - 5' последующего нуклеотидного звена. Полимерная цепь нуклеиновых кислот состоит из чередующихся пентозных и фосфатных остатков, а гетероциклические основания являются "боковыми" группами, присоединенными к пентозным остаткам. Концы линейной (неразветвленной) полинуклеотидной цепи обозначают: 5' - конец (слева) и 3' - конец (справа). Написание цепи обычно начинают с 5' - конца. В этом случае общее направление образования фосфодиэфирных связей в цепи обозначается 5'→3'. На 5'- конце находится фосфатная группа, и такой конец цепи сокращенно обозначают буквой "P". На другом конце цепи в пентозном остатке сохраняется свободной гидроксильная группа у С - 3', и поэтому этот конец цепи обозначают как ОН - конец. На рисунке приведено строение участка цепи ДНК, включающего четыре нуклеотида.



Принцип построения цепи РНК такой же, как и у ДНК, с двумя исключениями: пентозным остатком в РНК является D-рибоза, и в наборе гетероциклических оснований используется не тимин, а урацил. Таким образом, первичная структура нуклеиновых кислот – это линейная последовательность нуклеотидных звеньев, связанных ковалентными фосфодиэфирными связями в непрерывную цепь полинуклеотида.

Вторичная структура ДНК – это пространственная организация полинуклеотидных цепей в ее молекуле. Согласно модели Дж. Уотсона и Ф. Крика, молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей, правозакрученных вокруг общей оси с образованием двойной спирали, имеющей диаметр 1,8 - 2,0 нм. Эти две полинуклеотидные цепи

антипараллельны друг другу, т.е. направления образования фосфодиэфирных связей в них противоположны: в одной цепи 5' - 3', в другой 3' - 5'.

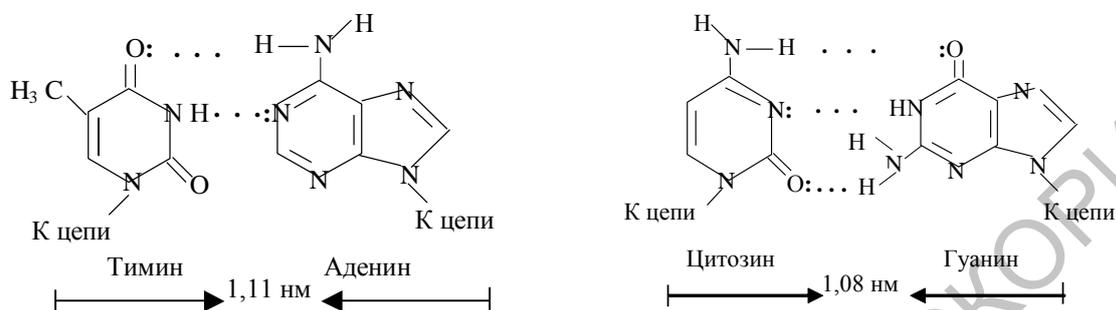
В формировании и стабилизации этой жесткой спиралевидной вторичной структуры основную роль играют вертикальные взаимодействия между соседними основаниями, располагающимися друг над другом в виде стопок. Этот тип связи получил название стэкинг-взаимодействия. Решающим в формировании этого взаимодействия являются особенности строения азотистых оснований нуклеотидов. Благодаря плоскостной жесткой структуре полярные заместители одного основания ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}-$, $=\text{O}$) нависают над ароматическим кольцом соседнего основания. Диполь, образовавшийся в одной группе атомов, приводит к поляризации π -электронной системы соседних атомов или молекул, индуцируя тем самым образование параллельно ориентированных диполей, которые притягиваются друг к другу. Поскольку основания обладают и собственным дипольным моментом, два типа электронных эффектов – лондоновские дисперсионные силы (обусловленные индуцированными диполями) и взаимодействие между постоянными диполями дают весьма заметный эффект. В олиго- и полинуклеотидах стэкинг-взаимодействие между соседними основаниями приводит к формированию стабильной одноцепочечной правой спиральной структуры.

В водных растворах полинуклеотидов и НК в формировании стэкинг-взаимодействия принимают участие и гидрофобные силы. Если растворенные молекулы агрегируют друг с другом, то суммарная поверхность, контактирующая с водой, уменьшается. Это приводит к высвобождению молекул структурированной воды, к увеличению ее энтропии и к стабилизации агрегатов.

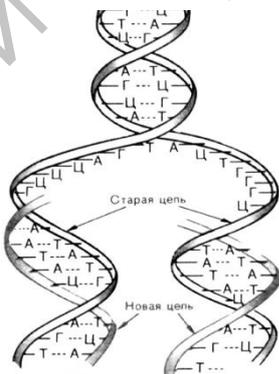
Стэкинг-взаимодействия между основаниями стабилизируют спиральную структуру, преодолевая силы электростатического отталкивания между отрицательно заряженными фосфатными группами. Эта энергия стабилизации может быть равна или превышать энергию связывания цепей водородными связями. Построение молекулярных моделей показывает, что именно в правой спирали взаимодействие между нуклеотидами оптимально.

Водородные связи между комплементарными основаниями – это один из видов взаимодействия, стабилизирующих двойную спираль. Данный вид взаимодействия называют "поперечным" в отличие от "вертикального" (стэкинг-взаимодействия). Две цепи ДНК, образующие двойную спираль, не идентичны, но комплементарны друг другу. Это означает, что первичная структура, т.е. нуклеотидная последовательность, одной цепи предопределяет первичную структуру второй цепи.

Пуриновые и пиримидиновые основания нуклеотидных звеньев направлены внутрь двойной спирали. Между пуриновым основанием со стороны одной цепи и пиримидиновым основанием со стороны другой цепи образуются водородные связи. Эти основания, связанные водородными связями составляют комплементарные пары.



Водородные связи возникают между аминогруппой (кислотный центр) одного основания и кетогруппой (основной центр) другого $\text{NH} \dots \text{O} = \text{C}$. Например, адениновому основанию в одной цепи будет соответствовать тиминовое в другой цепи. Таким образом, А и Т, а также Г и Ц являются парами комплементарных оснований. В основе комплементарности лежит принцип максимума водородных связей и, соответственно, прочность взаимодействия. Между Г и Ц образуются три водородные связи ($\text{Г} \equiv \text{Ц}$), а между А и Т - две ($\text{А} = \text{Т}$). По этой причине пара ГЦ связана несколько прочнее и более компактна: ее геометрический размер 1,08 нм, сравнительно с 1,11 нм у пары АТ.



Комплементарность цепей составляет химическую основу важнейшей функции ДНК – хранения и передачи наследственных признаков. При делении клеток двойная спираль ДНК раскручивается и разделяется на две части. На каждой отдельной цепи, как на матрице, происходит биосинтез новой цепи ДНК с учетом принципа комплементарности. Вновь образовавшаяся цепь не идентична, но комплементарна исходной матрице. В результате воссоздаются две новые двойные спирали ДНК. Такой процесс называется репликацией, и он лежит в основе обеспечения дочерних клеток молекулами ДНК,

идентичных с ДНК родительских клеток. Аналогичным образом на деспирализованном участке цепи ДНК в ядре происходит синтез молекулы матричной (информационной), РНК (и-РНК), которая затем сама служит матрицей для биосинтеза белка в цитоплазме. Возникающая цепь и-РНК комплементарна той цепи ДНК, на которой она синтезируется. При этом адениновому основанию в ДНК будет соответствовать урациловое основание в РНК, а в качестве углеводного остатка в цепи РНК будет использоваться рибоза. Синтез и-РНК является по существу переписыванием, транскрипцией генетической информации с ДНК на и-РНК. Генетическая информация, т.е. информация о синтезе определенных белков, закодирована в нуклеотидной последовательности ДНК. Одну аминокислоту кодирует трехнуклеотидная последовательность, поэтому код называют триплетным. Три нуклеотида, контролирующие включение данной аминокислоты в определенный белок в процессе его биосинтеза, называются кодоном.

Тема 15 (2): Биохимия фотосинтеза

1. Общая характеристика процесса
2. Световая стадия фотосинтеза, фотолиз воды
3. Темновая стадия. Понятие об углеводном цикле Кальвина

1 Общая характеристика процесса

Фотосинтез – процесс образования органических веществ с участием энергии света – присущ только клеткам, содержащим специальные фотосинтезирующие пигменты, главными из которых являются хлорофиллы. Это единственный процесс в биосфере, что ведет к запасанию энергии за счет ее внешнего источника.

Ежегодно в результате фотосинтеза на Земле образуется, как полагают, 150 млрд. Тонн органического вещества (первичная продукция) и выделяется около 200 млн. т. свободного кислорода. Круговорот кислорода, углерода и других элементов, вовлекаемых в фотосинтез, поддерживает современный состав атмосферы, необходимый для существования на Земле современных форм жизни. Кроме "подпитки" атмосферы кислородом, фотосинтез препятствует увеличению концентрации CO_2 , предотвращая перегрев Земли вследствие так называемого парникового эффекта. Фотосинтез - самое главное звено биохимических циклов на Земле и основа всех цепей питания. Запасенная в продуктах фотосинтеза энергия - основной источник энергии для человечества.

Существуют два принципиально различных типа фотосинтеза:

1. *Анаэробный фотосинтез* – свойственный некоторым фотосинтезирующими бактериям. Фотосинтезирующими пигментами в них будут главным образом бактериохлорофилл, в основе которых, как и хлорофиллов, лежит порфириновый скелет. Кислород в ходе анаэробного фотосинтеза не выделяется. Это обусловлено отсутствием фотосистемы II и тем, что донором электронов выступает не вода, а сера, сероводород или некоторые другие органические соединения.

2. *Аэробный фотосинтез* - важнейший для современных условий жизни на Земле. Он характерен для всех оксифотобактерий. Происходит он только в клетках, содержащих хлорофилл. Чисто внешнее проявление этого процесса - выделение кислорода, поскольку донором электронов выступает вода.

Фотосинтез в растениях и фотосинтезирующих протоктистах осуществляется в хлоропластах. Хлоропласты - это органеллы, похожие на митохондрии, но они большие и имеют более развитую внутреннюю структуру; наполнены плоскими пузырьками - тилакоиды, которые собраны в стопки - граны (рисунок 1).

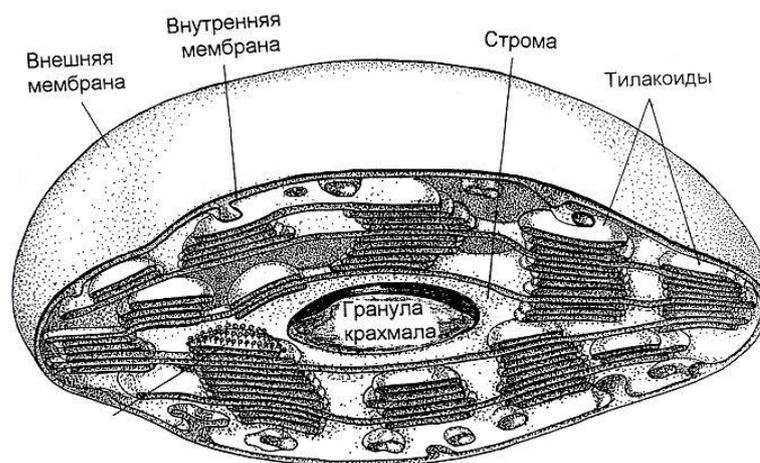


Рисунок 1 – Строение хлоропласта

Пигменты фотосинтеза располагаются на внутренней стороне мембраны тилакоидов. Они организованы в *фотосистемы* – целые антенные поля по улавливанию света – каждая система содержит 250-400 молекул разных пигментов. Но среди них принципиальное значение имеет одна молекула хлорофилла *a* – она называется *реакционным центром* фотосистемы. Все остальные молекулы пигментов называются *антенными молекулами*. Все пигменты в фотосистеме способны передавать друг другу энергию возбужденного состояния. Энергия фотона, поглощенная той или иной молекулой пигмента, переносится на соседнюю молекулу, пока не достигнет реакционного центра. Когда резонансная система реакционного центра переходит в возбужденное состояние, она передает два возбужденных электрона молекуле-акцептору и тем самым окисляется и приобретает положительный заряд.

У растений существует две фотосистемы – 1 и 2. Молекулы их реакционных центров несколько различаются – первая имеет максимум поглощения света на длине волны 700 нм, вторая – 680 нм (оговорка сделана для того, чтобы пояснить изображения на схемах), обозначаются они P700 и P680. (Различия в оптимумах поглощения обусловлены небольшими различиями в структуре пигментов.) Обычно эти две системы работают сопряженно, как конвейер, состоящий из двух частей и называющийся *нециклическим фотофосфорилированием*.

В процессе фотосинтеза различают два цикла реакций – две его фазы, последовательно и непрерывно идущие друг за другом (рисунок 2). Фотосинтез включает два главнейших этапа, последовательно связанных между собой – световую и темновую фазы. Этап поглощения и преобразования энергии (световой процесс) и этап превращения веществ (темновой процесс).

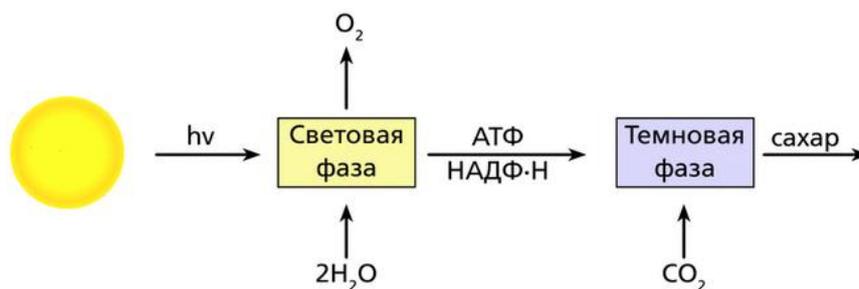


Рисунок 2 - Схема фотосинтеза

Световой процесс осуществляется в тилакоидах хлоропластов, темновой – главным образом в их строме.

2 Световая стадия фотосинтеза, фотолиз воды

Световая фаза фотосинтеза характеризуется тем, что здесь все процессы происходят только при участии энергии света. В основе световой фазы лежит функционирование двух фотосинтетических молекулярных структур – **фотосистемы I и фотосистемы II**.

Фотосистемы содержат по 250–400 молекул различных пигментов и белки. Все молекулы фотосистем способны поглощать свет, но только одна – основная молекула хлорофилла, являющаяся реакционным центром (РЦ), использует поглощенную энергию в фотохимических реакциях. Все остальные молекулы – антенные (рисунок 3). В реакционных центрах сосредоточена лишь небольшая (1 %) часть хлорофилла, непосредственно участвующего в преобразовании энергии поглощенных фотонов в энергию химических связей. Различают фотосистемы по характеру поглощения света хлорофиллом реакционного центра. Максимум поглощения света фотосистемы I (ФС I) соответствует длине волны 700 нм (P_{700}), антенных пигментов ФС I – хлорофиллов а (675 – 695 нм). Максимум поглощения фотосистемы II (ФС II) – 680 нм (P_{680}), ее антенных пигментов – хлорофиллов а (670–683 нм). Электроны хлорофиллов последовательно возбуждаются в обеих фотосистемах.

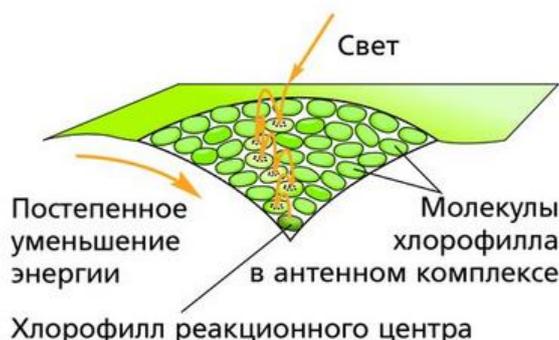


Рисунок 3 – Молекулы хлорофилла в антенном комплексе

Антенный комплекс на тилакоидной мембране **Фотосистема II**. В первой фотосистеме (по историческим причинам получившей название фотосистемы II, или ФС II) в результате поглощения кванта света электроны хлорофилла a_{680} (P_{680}) реакционного центра возбуждаются и поднимаются на более высокий энергетический уровень. Здесь они сразу же захватываются первым акцептором – белком феофитином (Фф). Получив электроны, феофитин становится сильным донором и сразу же отдает их другому акцептору, тот передает третьему и т. д. до тех пор, пока электроны не достигнут конечного акцептора, которым служит фотосистема I (ФС I). Цепь электронного транспорта, соединяющая две фотосистемы, в качестве переносчиков электронов включает в себя пластохинон (ПХ, PQ), отдельный электрон-транспортный комплекс цитохромов (так называемый b/f-комплекс) и водорастворимый белок пластоцианин (ПЦ, PC). Фотосистема I, получив электроны, тоже становится сильным донором, и ее электроны захватываются следующим акцептором – белком ферредоксином (Фд), а от него переходит к белку-ферменту ферредоксин-НАДФ-редуктазе, где используются на восстановление НАДФ^+ до $\text{НАДФ}\cdot\text{H}$. На рисунке 4 показана цепь переноса электронов в фотохимических реакциях от ФС II к ФС I, которую часто называют Z-схемой. Стрелками показан поток электронов.

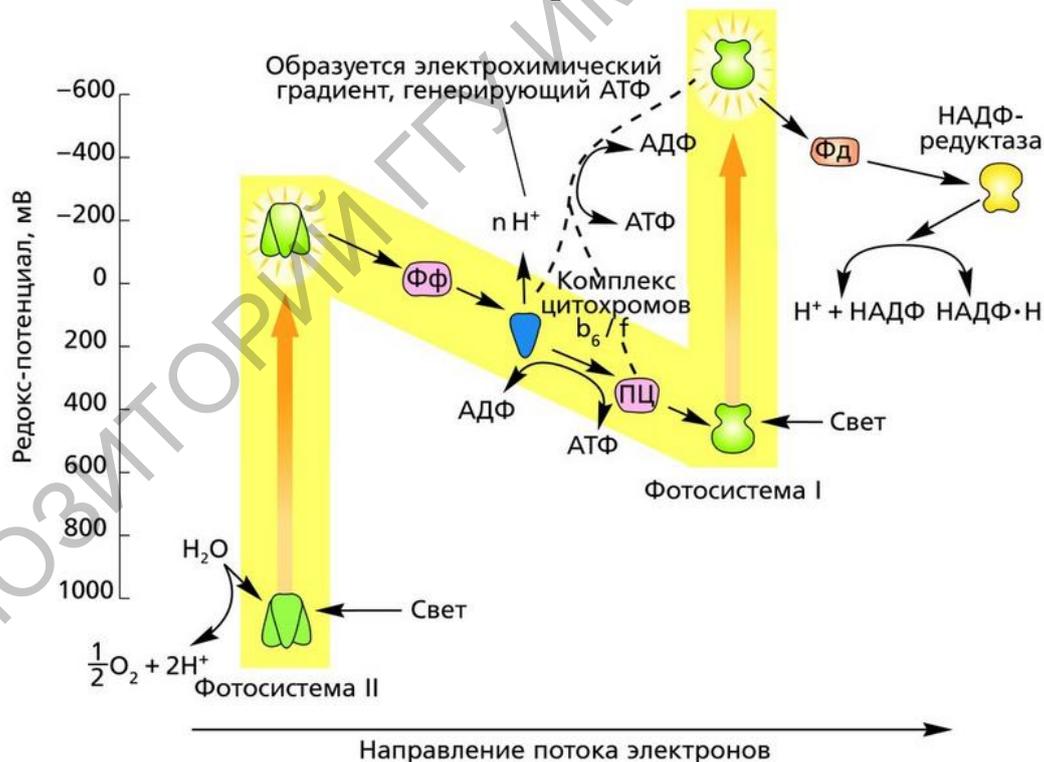


Рисунок 4 - Z-схема переноса электронов

Z-схема переноса электронов (нециклический поток) в фотохимических реакциях фотосинтеза. Пунктиром показан циклический

поток электронов. Сам перенос электронов по линейной цепи представлен на рисунке 5.

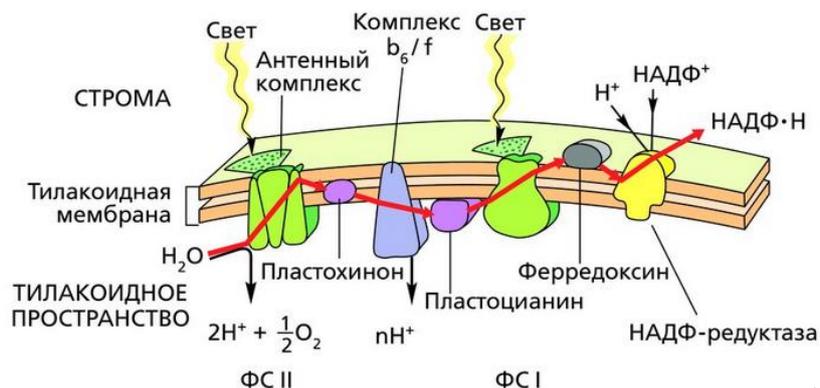
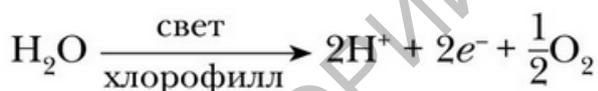


Рисунок 5 - Перенос электронов по линейной цепи

Электрон-транспортная цепь в мембране тилакоидов

Следует отметить, что первым донором электронов для закрытия «дырки» в реакционном центре ФС II служит вода. Под действием света и в присутствии окислителей в хлоропластах происходит процесс разложения воды – фотолиз. Установлено, что фотолиз идет при участии вещества-переносчика – пластохинона и катализируется ферментами в присутствии ионов марганца, хлора и кальция. Весь комплекс соединений, обеспечивающих фотолиз, часто называют кислородвыделяющим комплексом. В итоге расщепления одной молекулы воды образуются 2 протона, 2 электрона и $\frac{1}{2}$ молекулы кислорода. Процесс фотолиза воды можно выразить уравнением:



Образовавшийся свободный кислород как побочный продукт фотосинтеза диффундирует в окружающую среду или расходуется растительными клетками для дыхания.

Транспорт электронов и все реакции второй световой стадии происходят в тилакоидной мембране хлоропластов. Ключевую роль в процессах трансформации световой энергии в хлоропластах и ее запасания в форме макроэргических связей АТФ играет АТФ-синтаза.

Световые реакции фотосинтеза

На пути продвижения электронов по электрон-транспортной цепи от ФС II к ФС I между акцепторами – пластохиноном и пластоцианином расположен комплекс цитохромов (b6/f), сопрягающий транспорт электронов с формированием электрохимического потенциала на

мембране тилакоида. После окисления первого акцептора – пластохинона (ПХ) один из двух электронов, следуя по цепи через цитохром *f* – пластоцианин (ПЦ), направляется в фотосистему I, а второй снова поступает в комплекс цитохромов (*b₆/f*) и, взаимодействуя с акцептором ПХ, осуществляет подряд два окисления. Таким образом, происходит увеличение количества электронов, направляющихся по электрон-транспортной цепи к ФС I. Два следующих друг за другом окисления в комплексе цитохромов (*b₆/f*) приводят к увеличению количества протонов, образующихся в этих реакциях. В итоге в тилакоидном пространстве накапливаются протоны, поступающие сюда и от фотолиза воды, и от комплекса цитохромов.

Накопление протонов в тилакоидном пространстве приводит к созданию в протонном резервуаре электрохимического градиента. Когда он достигает величины приблизительно 200 мВ, протоны с внутренней стороны мембраны переносятся по электрохимическому градиенту на внешнюю через канал, образованный ферментом АТФ-синтазой (АТФазой). При этом происходит процесс фосфорилирования (образования АТФ). Поток протонов, поступающих через канал, служит источником энергии для синтеза АТФ, а перенесенный протон, взаимодействуя с электроном и молекулой окисленного НАДФ⁺, восстанавливает его до НАДФ·Н.

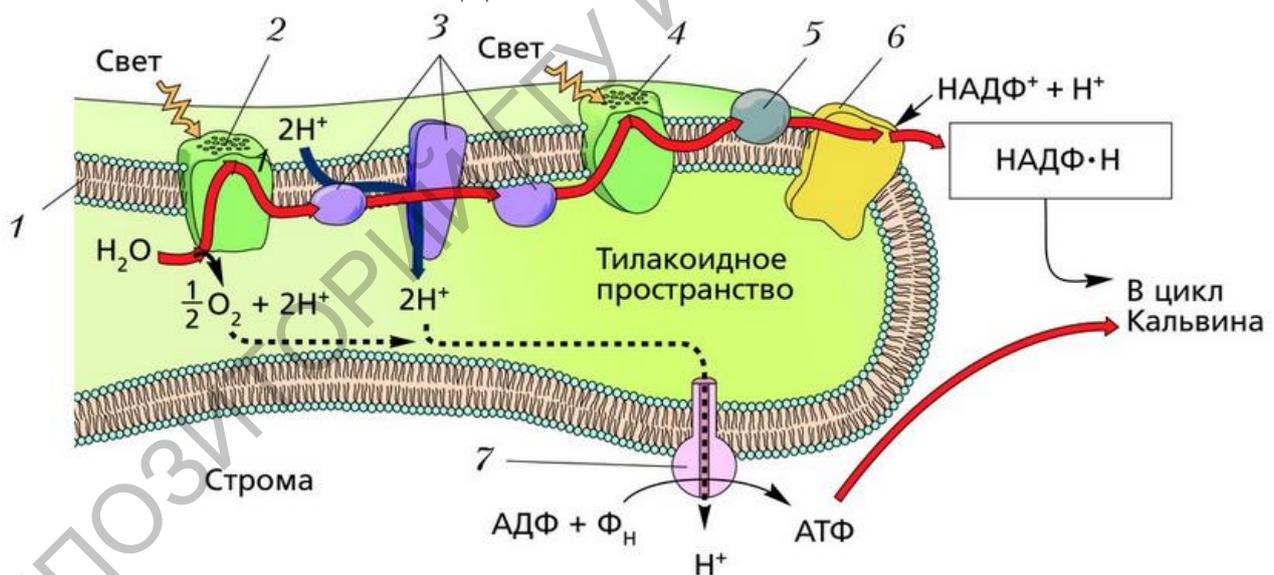


Рисунок 6 - Механизм фотофосфорилирования в мембране тилакоида:

- 1 – внутренняя мембрана тилакоида; 2 – ФС II; 3 – переносчики электронов (ПХ, комплекс *b₆/f*, ПЦ); 4 – ФС I; 5 – ферредоксин; 6 – НАДФ-редуктаза; 7 – АТФ-синтаза

АТФ-синтаза – это целостный комплекс белковых молекул (субъединиц). В ходе катализа его (субъединица работает как стержень – ротор «молекулярного мотора», который попеременно вращается

относительно неподвижных α - и β -субъединиц, – то против β -, то против α -субъединицы. Энергия конформационных изменений молекулярного комплекса трансформируется в энергию фосфатной связи АТФ. Модель АТФ-синтазы была предложена американским химиком Полом Бойером. За это открытие П. Бойер и английский химик Джон Уокер в 1997 году были удостоены Нобелевской премии.

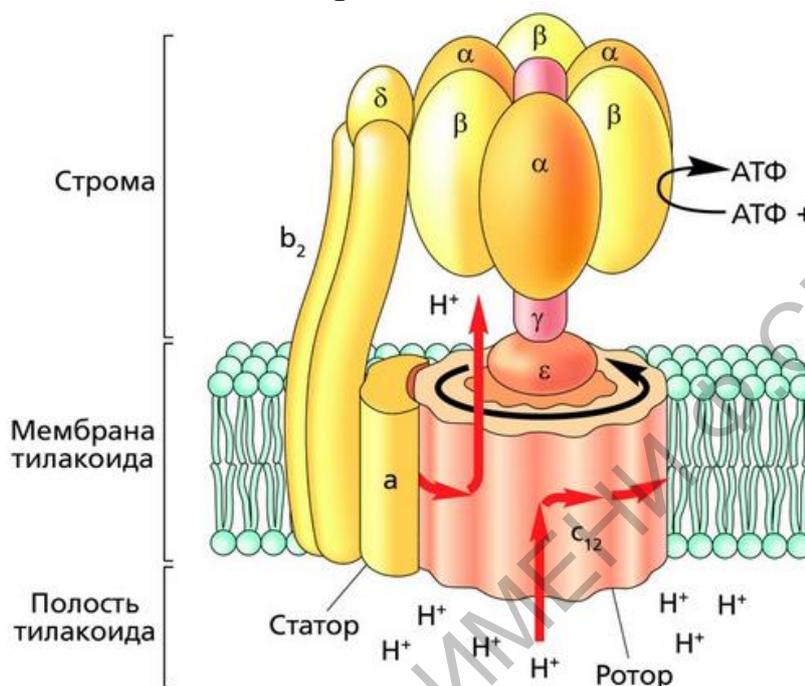


Рисунок 7 – Строение АТФ-синтазы: а, b_2 , α , β , δ – закрепленные субъединицы; c_{12} , ϵ , γ – вращающиеся субъединицы

Фотосистема I. В реакционном центре фотосистемы I при возбуждении молекулы хлорофилла a_{700} (P_{700}) энергией, равной двум квантам длинноволнового красного света, от нее «отрывается» пара электронов, которые переходят на более высокие вакантные орбитали и быстро захватываются акцепторами. Первым акцептором электронов выступает молекула хлорофилла а (A_0) и хлорофилла a_{695} (A_1). Далее следует серия переносчиков (железосерные белки), через которые электроны поступают на ферредоксин – сильный биологический восстановитель. От ферредоксина через фермент флавопротеин-ферредоксин-НАДФ-редуктазу электроны идут на восстановление $НАДФ^+$ до $НАДФ \cdot H$.

$НАДФ \cdot H$ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат восстановленный) – кофермент, катализирующий важнейшие окислительно-восстановительные реакции энергетического и пластического обмена. Заключенная в соединении $НАДФ \cdot H$ химическая энергия является важным условием фотосинтеза, так как используется на восстановление $СО_2$ и образование углеводов. Для восстановления одной

молекулы НАДФ⁺ в процессе фотосинтеза необходимы два электрона и два протона (причем донором протонов является вода).

Итак, на световой стадии фотосинтеза создается взаимодействие ФС II и ФС I, схематически изображаемое в виде зигзагообразной фигуры, которую называют Z-схемой. Обе фотосистемы (ФС II и ФС I) размещаются в тилакоидной мембране и работают в тесном контакте, обеспечивая друг другу бесперебойное функционирование.

Механизм фосфорилирования АТФ, сопряженный с работой электрон-транспортной цепи на мембранах (хлоропластов и митохондрий), был расшифрован в 1961 году английским биохимиком Питером Митчеллом, лауреатом Нобелевской премии (1978).

Циклическое фосфорилирование. Выше был показан процесс образования АТФ, сопряженный с линейным перемещением электронов от ФС II к ФС I. Этот процесс называют нециклическим фосфорилированием. В процессе восстановления реакционного центра ФС I за счет электронного транспорта от ФС II между фотосистемами может возникнуть еще один поток электронов: от ферредоксина (Фд) фотосистемы I к комплексу цитохромов (b₆/f) фотосистемы II. При этом НАДФ⁺ не восстанавливается, а освобождающаяся энергия используется для фосфорилирования АДФ и образования макроэргической фосфатной связи АТФ. В итоге создается замкнутый электронный поток, при котором электроны, возбужденные в ФС I, не переходят на НАДФ⁺, а возвращаются в электрон-транспортную цепь на один из ее участков – «выше по течению». При этом перенос электронов по цепи сопровождается поступлением («перекачкой») протонов через тилакоидную мембрану. Возникающий в связи с этим электрохимический градиент обеспечивает синтез АТФ. Этот процесс называют циклическим фосфорилированием. Синтезированная АТФ переходит в строму хлоропласта.

Таким образом, во время световой фазы фотосинтеза благодаря энергии солнечного света синтезируется АТФ, образуется восстановленный НАДФ·Н и как побочный продукт выделяется кислород. В этом заключается основная функция световой фазы фотосинтеза. Она реализуется только при участии света и с помощью пигментов, размещенных в тилакоидной мембране хлоропластов.

Высокоэнергетические (макроэргические) соединения (АТФ, НАДФ·Н), образующиеся в ходе световой фазы, далее используются в темновой фазе фотосинтеза при ассимиляции СО₂ в углеводы.

3 Темновая фаза фотосинтеза

Темновая фаза фотосинтеза связана с реакциями фиксации углерода, которые проходят в строме хлоропласта и продолжаются в цитоплазме без непосредственного поглощения света. В процессе световой фазы фотосинтеза накапливается достаточно высокий уровень АТФ и НАДФ·Н. Однако сами по себе эти макроэргические соединения не способны синтезировать углеводы из CO_2 . Становится очевидным, что и темновая фаза фотосинтеза – сложный процесс, включающий большое количество последовательно идущих реакций, возможных только после осуществления световой фазы.

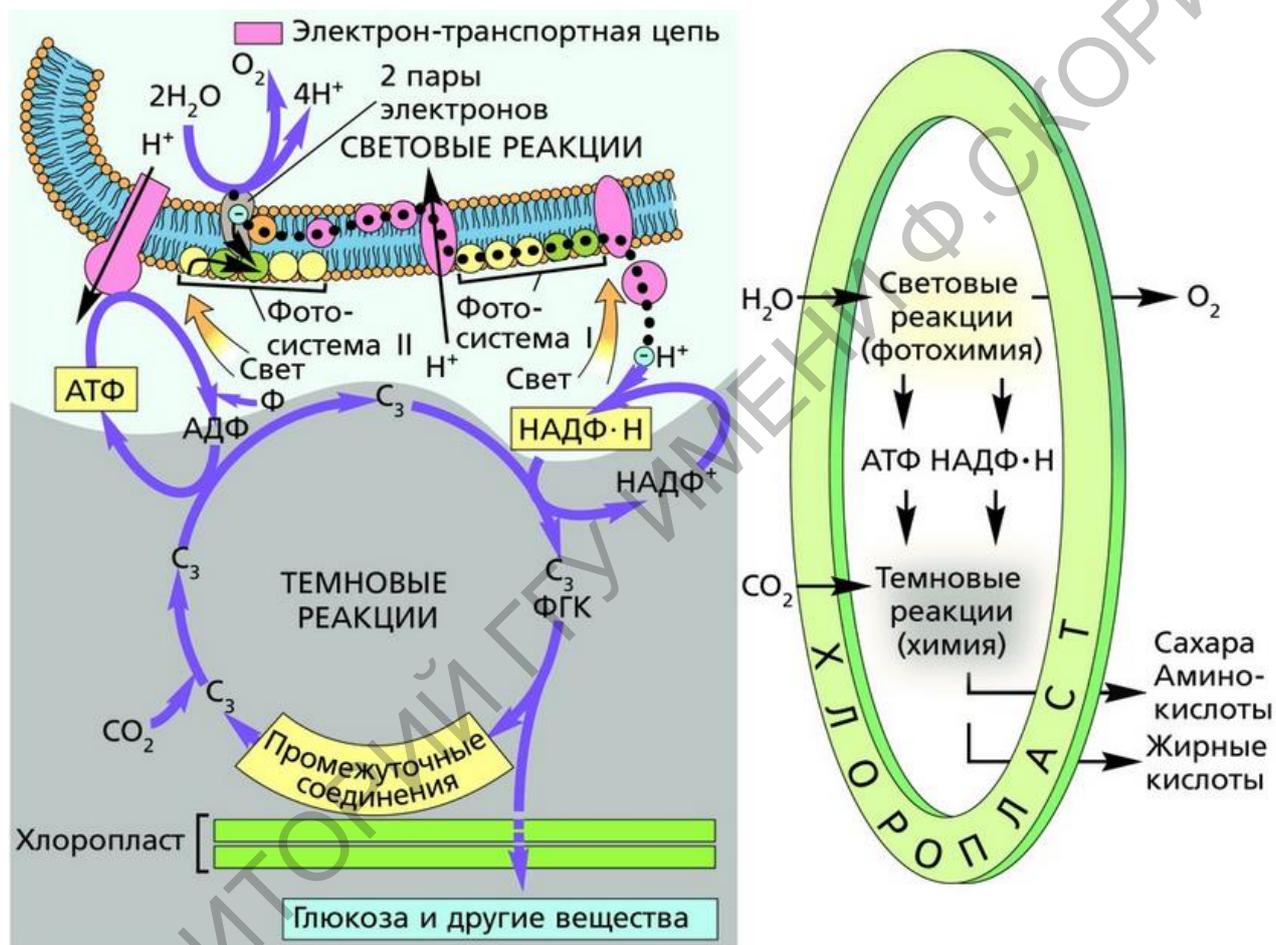


Рисунок 8 – Общая схема взаимодействия световой и темновой фаз фотосинтеза

Существует несколько разных путей связывания CO_2 в углеводы, встречающихся у растений разных экологических и систематических групп, но основным, характерным для всех растений, является так называемый C_3 -путь фотосинтеза, или цикл Кальвина.

Способ ассимиляции CO_2 в углеводы, присущий всем растениям, был расшифрован только в середине XX века американским биохимиком Мэлвином Кальвином и его коллегами на примере одноклеточных зеленых водорослей (хлореллы и др.) и зеленых листьев шпината. Исследование этой проблемы продолжалось 10 лет – с 1946 по 1966 год.

Вначале ученые вели поиск первичного акцептора CO_2 . После ряда экспериментов они установили, что первичную фиксацию CO_2 осуществляет пятиуглеродный сахар – рибулозо-1,5-дифосфат РудФ). Фиксация осуществляется следующим образом: сначала происходит присоединение CO_2 к молекуле РудФ. При этом образуется промежуточный продукт – очень неустойчивое шестиуглеродное соединение, из которого в присутствии воды образуются две молекулы трехуглеродного соединения – 3-фосфоглицериновой кислоты (3-ФГК). В этой реакции для связывания одной молекулы CO_2 затрачивается три молекулы АТФ и две молекулы НАДФ·Н.

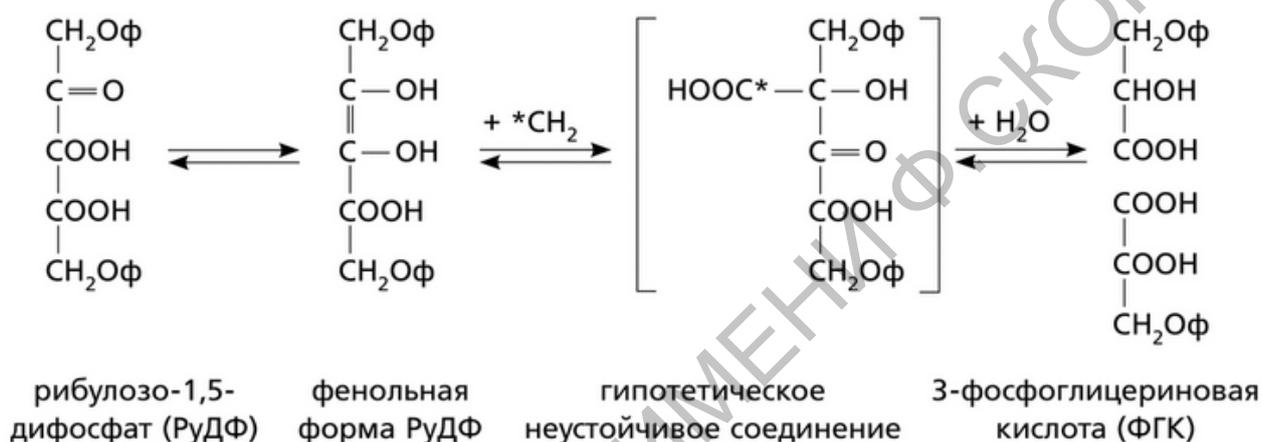


Схема первичной фиксации CO_2

Реакцию фиксации углерода, открытую в 1948 году, катализирует очень крупный фермент из стромы хлоропласта – рибулозобисфосфаткарбоксилазаоксигеназа (сокращенно – РУБИСКО). Так как фермент РУБИСКО работает весьма медленно, необходимо, чтобы его молекул в хлоропластах было много. Действительно, этот фермент обычно составляет более 50 % общего количества белков хлоропластов. Многие исследователи утверждают, что это самый распространенный белок в живой природе.

Дальнейшие исследования лаборатории Кальвина способствовали установлению всех последующих реакций С3-пути фотосинтеза, обеспечивающих синтез углеводов.

За расшифровку механизма фиксации CO_2 в процессе фотосинтеза М. Кальвин в 1961 году стал лауреатом Нобелевской премии по химии.

Цикл Кальвина состоит из трех стадий: карбоксилирования, восстановления и превращения.

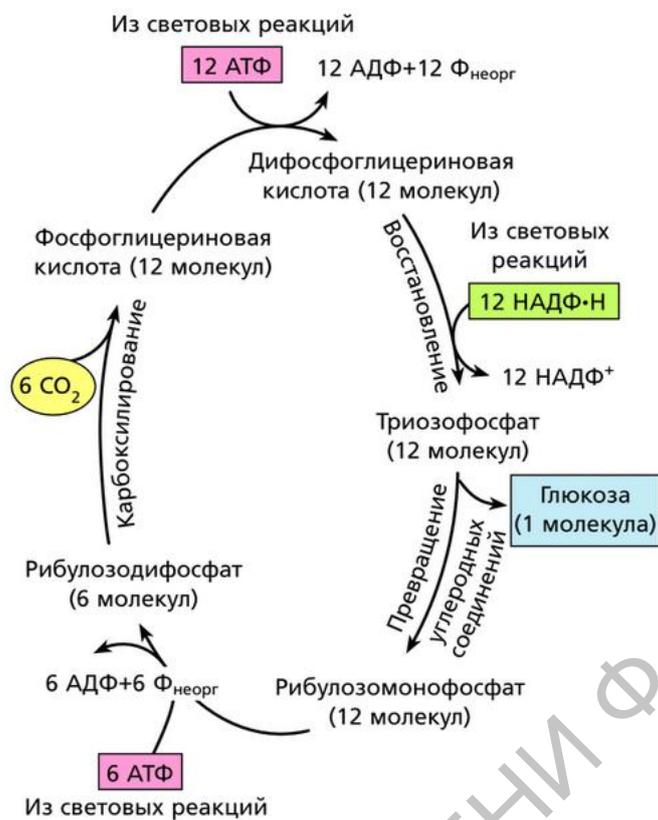


Рисунок 9 - Упрощенная схема цикла Кальвина – пути фиксации углерода при фотосинтезе

На первой стадии (карбоксилирование) фиксация углерода идет с участием ферментов и АТФ, полученной на световой фазе фотосинтеза; при этом образуются молекулы 3-фосфоглицериновой кислоты (3-ФГК). На второй стадии (восстановление) помимо АТФ используется НАДФ·Н. Здесь 3-ФГК восстанавливается до 3-фосфоглицеринового альдегида (3-ФГА), часть молекул которого идет на синтез 6-углеродного моносахарида (глюкозы или фруктозы). На третьей стадии (превращение) при повторении цикла другая часть молекул 3-ФГА используется для синтеза шестиатомного фосфорилированного моносахарида – фруктозо-1,5-дифосфата. Трехуглеродные фосфосахара вместе с множеством других продуктов метаболизма хлоропластов транспортируются в цитоплазму клетки, где образуют ди- и полисахариды (сахара, крахмал, целлюлозу или другие соединения).

В процессах темновой фазы фотосинтеза образуются углеводы – первичные органические вещества.

На определенном этапе темновой фазы фотосинтеза судьба трехуглеродных молекул 3-фосфоглицериновой кислоты может оказаться различной. Одни из них соединяются друг с другом и образуют шестиуглеродные сахара, которые, в свою очередь, могут полимеризоваться в крахмал, целлюлозу и др. Некоторые могут

использоваться для синтеза аминокислот, карбоновых кислот, спиртов и пр. Но целый ряд молекул ФГК вовлекается в длинный ряд реакций, приводящих к превращению трехуглеродных молекул в молекулы пятиуглеродного сахара (РудФ), которые могут снова ассимилировать углекислый газ и многократно повторять этот цикл до тех пор, пока растение живет и получает световую энергию. Все процессы темновой фазы фотосинтеза идут без непосредственного потребления света, но в них большую роль играют макроэргические соединения (АТФ и НАДФ·Н), образующиеся во время световой фазы фотосинтеза. Доказано, что для синтеза одной молекулы глюкозы в цикле Кальвина необходимы 12 молекул НАДФ·Н и 18 молекул АТФ, которые поставляются с тилакоидных мембран в результате фотохимических реакций световой фазы фотосинтеза.

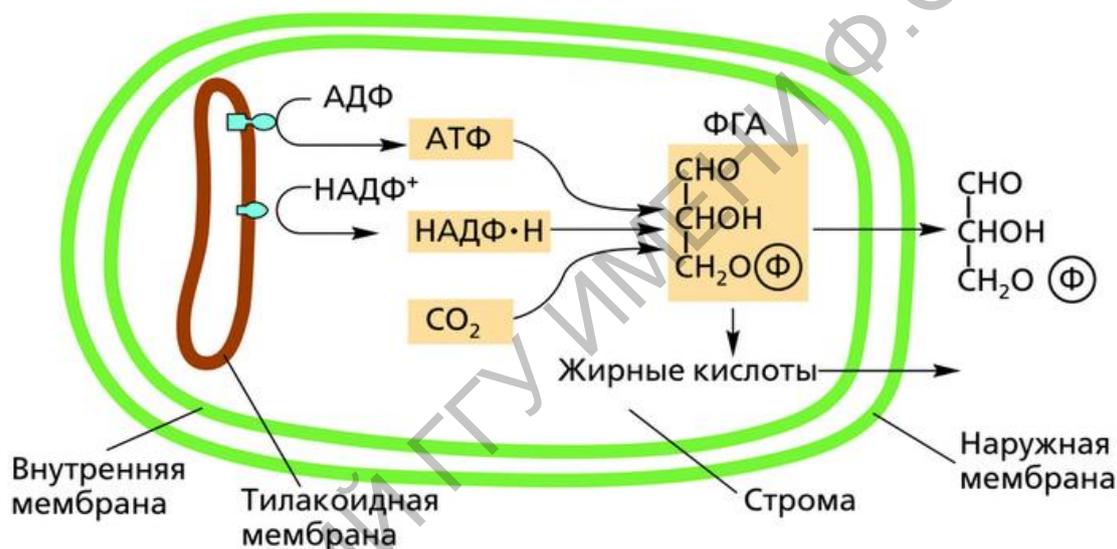


Рисунок 10 - Схема синтеза 3-фосфоглицеринового альдегида (ФГА) в хлоропласте

В процессе темновой фазы энергия макроэргических связей АТФ преобразуется в химическую энергию органических соединений – молекул углеводов. Это означает, что энергия солнечного света как бы консервируется в химических связях между атомами органических веществ, что имеет огромное значение для энергетики биосферы и жизнедеятельности всего населения нашей планеты.

Другие пути темновой фазы фотосинтеза

В настоящее время известны и другие пути ассимиляции углекислого газа наряду с системой его фиксации в цикле Кальвина (C₃-пути фотосинтеза). Существует так называемый C₄-путь ассимиляции углерода в фотосинтезе. Он может протекать при низких концентрациях CO₂. Этот тип фиксации углекислого газа в фотосинтезе выработался в

процессе эволюции у растений жарких, засушливых мест и наблюдается у кукурузы, сахарного тростника, проса, сорго, амаранта, лебеды, баклажанов и др., а также у растений, устойчивых к засолению почвы.

Существует и особый тип фотосинтеза у таких растений, как кактусы, молочай, крассулы, каланхое, седумы и другие суккуленты, произрастающие в засушливых, безводных условиях. Эти растения запасают CO_2 в виде органических кислот ночью, так как он поступает в клетки только тогда, когда открыты их устьица (днем они закрыты для предотвращения потери воды). Различные способы фиксации CO_2 встречаются не только у растений. Особенности фотосинтеза у бактерий будут рассмотрены в следующем параграфе.

Факторы, влияющие на фотосинтез

На скорость фотосинтеза оказывают влияние многие факторы: количество (яркость) и продолжительность падающего света, его качественный состав; наличие влаги и минеральных веществ, поступающих в клетки; температура; концентрация CO_2 и O_2 ; суточные и сезонные ритмы; ветер и др.

У каждого вида растений при осуществлении ими фотосинтеза выработалась своя специфическая реакция на факторы внешней среды. При оптимальных условиях фотосинтез идет наиболее интенсивно. С ухудшением условий его темп обычно снижается. Например, для большинства высших растений умеренного пояса максимальная интенсивность фотосинтеза наблюдается при температуре 20–25 °С. Однако, если концентрация CO_2 в воздухе будет выше, температурный оптимум сместится до 35–38 °С. Именно при этих температурах хорошо идут многие ферментативные реакции. Однако дальнейшее повышение температуры до 40–45 °С приводит к резкому снижению скорости фотосинтеза. В то же время некоторые растения жарких пустынь способны осуществлять фотосинтез при температуре 58 °С, а водоросли в слоевище лишайников в Антарктиде достигают максимальной интенсивности фотосинтеза при +5 °С.

Оптимальные температурные условия для процесса фотосинтеза определяются прежде всего генотипом и условиями обитания растения. В летний день, в полуденные часы температура листьев может быть намного выше температуры воздуха. В таких условиях, как отмечает физиолог растений Сергей Семенович Медведев, у растений может наблюдаться «полуденная депрессия фотосинтеза» их клетки переполняются крахмалом, нарушается отток ассимилятов. От повреждений, наносимых солнечной радиацией, у растений имеется три уровня защиты. Первый – рассеивание энергии света в виде тепла. На втором уровне включается молекулярная система утилизации (каротиноиды, аскорбиновая кислота и др.) образующихся токсических продуктов. Если и второй уровень защиты

не справляется, то токсические продукты вызывают повреждение в первую очередь тех молекул, которые особенно чувствительны к свету, например белка D_1 , входящего в состав фотосистемы II и обеспечивающего функции переносчика электронов из реакционного центра.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Тема 16: Пестициды и регуляторы роста растений

1. Классификация биологически активных соединений, используемые при посадке и выращивании леса
2. Пестициды: инсектициды, гербициды, фунгициды.
3. Регуляторы роста растений: репелленты, аттрактанты, хемотрепелленты. Представители, сущность биологического действия. Экологические аспекты использования

1. Классификация биологически активных соединений, используемые при посадке и выращивании леса

Химическими средствами защиты и регуляции жизнедеятельности животных и растений называют биологически активные вещества, применение которых в сельскохозяйственной, производственной и домашней практике разрешено законодательно.

Биологическая активность вещества отражает его взаимодействие с живыми организмами, которое вызывает в них определенный отклик. Например, при попадании физиологически активного вещества в организм вредителя культивируемых растений это вещество должно остановить рост, развитие, размножение вредных организмов или вызвать их гибель. Такие вещества называют пестицидами.

Определенные физиологически активные вещества используются для регуляции роста и развития самих культивируемых организмов, например для стимулирования или, наоборот, замедления роста и развития растений, придания им устойчивости к неблагоприятным погодным условиям или к воздействию патогенных организмов и т. д. Такие вещества называют регуляторными.

Существуют три основных типа классификации пестицидных и регуляторных веществ: 1) по назначению (объектам действия); 2) по источникам получения; 3) по химическому строению.

По объектам действия пестицидные вещества подразделяют на 4 группы: действующие 1) на растения; 2) на насекомых; 3) на микроорганизмы; 4) на вредных теплокровных животных.

Вещества, уничтожающие вредные растения или регулирующие рост и развитие культурных растений:

- *гербициды* (от лат. *герба* – трава, *цедере* – убивать) — препараты, уничтожающие наземные сорняки;
- *альгициды* (от лат. *альга* – водоросль) – препараты для борьбы с вредной водной растительностью;
- *арборициды* (от лат. *арбор* — дерево) — соединения для уничтожения вредных кустарников и деревьев;

- *регуляторы роста и развития растений* — вещества, стимулирующие рост, ускоряющие и синхронизирующие цветение и созревание плодов, увеличивающие морозостойкость и урожайность культурных растений;

- *ретарданты* (от лат. *ретардаций* — задержка) — вещества, замедляющие рост растений в высоту, используемые в борьбе с их полеганием;

- *дефолианты* (от лат. *фолиум* — лист) — вещества, под действием которых растение сбрасывает листву;

- *десиканты* (от лат. *десиккаре* — высушивать) — вещества, приводящие к подсушиванию растений; как и в случае дефолиантов, эти вещества используют для облегчения механического сбора хлопка и плодов различных культур;

- *гербицидные антидоты* (от греч. *антидотон* — противоядие) — вещества, обезвреживающие токсическое для культурных растений действие гербицидов;

- *гаметоциды* (от греч. *гаметес* — супруг) — вещества, стерилизующие главным образом мужскую пыльцу растений (применяют при гибридизации растений).

Вещества, защищающие от вредных насекомых:

- *инсектициды* (от лат. *инсектум* — насекомое) — вещества для уничтожения насекомых;

- *акарициды* (от греч. *акари* — клещ, жук) — вещества против вредных жуков и клещей;

- *афициды* (от лат. *афис* — тля) — вещества для борьбы с тлей;

- *овициды* (от лат. *овум* — яйцо) — вещества для борьбы с насекомыми на стадии яиц;

- *ларвициды* (от лат. *ларва* — личинка) — вещества, убивающие насекомых на стадии личинок;

- *антигельминтики* (от греч. *гельминтос* — глисты, черви) — вещества для борьбы с паразитирующими на растениях и животных червями;

- *нематоциды* (от греч. *нема* — нить; от лат. *нематодес* — круглые черви) — вещества, используемые против нематод — круглых почвенных червей;

- *моллюскоциды* (от лат. *моллюскус* — мягкотелый) или *лимациды* (от лат. *лимакс* — слизень, улитка) — вещества для борьбы с моллюсками и улитками;

- *антифоулинги* (от англ. *фоул* — обросший водорослями и ракушками) — препараты, используемые для защиты изделий, корпусов кораблей от обрастания их поверхностей гидробионтами (слизнями, ракушками, водорослями);

- *репелленты* (от лат. *репелленс* — отталкивающий) — вещества для отпугивания вредных насекомых от растений, животных, человека;

- *аттрактанты* (от лат. *аттрахере* — привлекать) — вещества для привлечения насекомых в ловушку;

- *феромоны* (от греч. *феромао* — возбуждаю) — вещества экстрагормонального типа, выделяемые в атмосферу насекомыми одного вида, в качестве сигналов следа, пищи, агрегации, спаривания и т. п.; используют в сельском хозяйстве для привлечения вредных насекомых в ловушки и их последующей обработки инсектицидами;

- *афиданты* (*антиафиданты, антиафидинги*) (от англ. *фид* — питать) — вещества, уменьшающие аппетит у вредных насекомых или совсем отпугивающие их от пищи;

- *стерилизаторы* (от лат. *стерилие* — бесплодный) — вещества, действующие на половую систему вредных насекомых и предотвращающие таким образом их размножение, что сокращает численность популяции.

Веществам, уничтожающие вредные микроорганизмы:

- *гермициды* (от лат. *гермен* — зародыш) — вещества, уничтожающие все виды микроорганизмов;

- *фунгициды и фунгистатики* (от лат. *фунгус* — гриб) — вещества для борьбы с болезнетворными грибами и плесенью (уничтожают грибы или подавляют развитие спор и мицелия);

- *бактерициды и бактериостатики* — вещества для уничтожения или прекращения размножения патогенных бактерий;

- *антисептики* (от греч. *сепсис* — гниение) — вещества, используемые для защиты от гниения неметаллических материалов (изделий из древесины, ткани и т. п.);

- *протравители семян* — вещества, применяемые для защиты семенного фонда от грибковых и бактериальных заболеваний, а также от вредителей растений.

Вещества, регулирующие численность вредных животных:

- *ратициды* (от фр. *рат* — крыса) — вещества против крыс и мышей;

- *родентициды* (от лат. *роденс* — грызущий) — вещества для борьбы с вредными грызунами;

- *ихтиоциды* (от греч. *ихтиос* — рыба) — вещества, применяемые против сорной рыбы;

- *авициды* (от лат. *авис* — птица) — вещества для борьбы с дикими птицами (например, для их отпугивания с аэродромов, скоростных дорог и т. п.);

- *зооциды* (от греч. *зоон* — животное) — вещества для борьбы с теплокровными и позвоночными животными;

• *антикоагулянты* (от лат. *коагуляцио* – свертывание, сгущение) – вещества, снижающие нормальную свертываемость крови (при ранении теплокровные погибают от кровотечения).

Вещества пестицидного действия подразделяются также по уровню их острой токсичности (сильные яды — вещества с $LD_{50} < 50$ мг/кг, высокоопасные – с LD_{50} от 50 до 200 мг/кг, умеренноопасные с LD_{50} от 200 до 1000 мг/кг и малоопасные — с $LD_{50} > 1000$ мг/кг), по персистентности (устойчивости в почве, на земле, в воде и атмосфере – до трех, шести, девяти месяцев, до года, до полутора и более лет), по способам и характеру действия (сплошного или избирательного действия, семянного, контактного, корневого или системного действия, кишечного, кожно–покровного действия или действия через дыхательные пути, убивающего, защитного или лечебного действия).

По источникам получения пестицидные и регуляторные вещества делят на *синтетические*, *полу синтетические*, которые получают из природных веществ путем их химической модификации (например, некоторые пиретроидные инсектициды), и *природные* (например, феромоны, витамины, фитогормоны).

По химическому строению пестицидные вещества разделяют на *неорганические* (сера, соли, кислоты), *органические природные* соединения (пиретрины, фитогормоны, феромоны, витамины и др.), *органические синтетические* производные алифатического, ароматического и гетероциклического рядов. Внутри каждого ряда органических веществ пестициды подразделяют на группы, основываясь на наличии тех или иных функциональных групп и заместителей.

1. Пестициды: инсектициды, гербициды, фунгициды.
2. Регуляторы роста растений: репелленты, аттрактанты, хемотренизаторы.

2 Практический раздел

Лабораторная работа 1.

Углеводороды

Опыт 1. Получение и горение метана

В ступке растирают одну часть ацетата натрия с двумя частями натронной извести. (Натронная известь представляет собой смесь Ca(OH)_2 и NaOH). Смесь пересыпают в сухую пробирку с газоотводной трубкой, затем укрепляют пробирку горизонтально в штатив и нагревают смесь в пламени спиртовки.

Поджигают выделяющийся из трубки метан. Он спокойно горит голубоватым пламенем.

Изобразите установку для получения метана:

Наблюдения: _____

Напишите схемы реакций получения и горения метана. Назовите продукты реакции.

Вывод: _____

Опыт 2. Отношение метана к бромной воде и перманганату калия (продолжение опыта 1)

В пробирку 1 помещают 2-3 мл раствора перманганата калия и в пробирку 2 2-3 мл бромной воды. Не прекращая нагревания реакционной

смеси (натронная известь и ацетат натрия), вводят поочередно конец газоотводной трубки в пробирки 1, 2.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 2.

Ненасыщенные углеводороды

Опыт 1. Получение и свойства этилена

Готовят две пробирки с бромной водой и с раствором перманганата калия. В третью сухую пробирку помещают несколько крупинок песка, и жидкость для получения этилена (этиловый спирт и концентрированная серная кислота). Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают смесь над пламенем спиртовки до начала равномерного выделения газа.

Выделяющийся газ поджигают у конца газоотводной трубки. Отмечают цвет пламени _____.

Изобразите установку для получения этена:

Запишите уравнения реакций получения этилена и его горения:

Как только из реакционной пробирки начинает выделяться этилен, газоотводную трубку опускают поочередно в пробирки с бромной водой и перманганатом калия. Наблюдают, как при пропускании газа через приготовленные растворы они постепенно обесцвечиваются. Объясните почему.

Запишите уравнения реакций (напишите названия всех веществ):

Вывод: _____

Алкины

Опыт 1. Получение и свойства ацетилена (теорет.)

В двух пробирках готовят водные растворы брома и перманганата калия (последний слегка подкисляют серной кислотой). В третью сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция. Осторожно приливают в эту пробирку 3 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой.

Выделяющийся ацетилен пропускают поочередно через растворы брома и перманганата калия.

Наблюдения: _____

Затем газоотводную трубку переворачивают вверх и зажигают выделяющийся ацетилен.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции получения ацетилена, его горения, взаимодействия с растворами брома и перманганата калия:

Объясните, почему горение ацетилена сопровождается большим копчением по сравнению с горением метана и этена. _____

Вывод: _____

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 3.

Карбоциклические углеводороды

Опыт 1. Бромирование бензола и толуола

В две пробирки (с газоотводными трубками) помещают по 1 мл бензола и 1 мл толуола.

В каждую из пробирок доливают по 0,5 мл бромной воды, встряхивают в течение 1 минуты, отмечают изменения в смеси, затем нагревают на водяной бане.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление бензола и толуола

В две пробирки с газоотводными трубками помещают по 1 мл раствора перманганата калия и 4 капли разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку – 2 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки (можно нагреть пробирки на водяной бане).

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 4.

Спирты

Опыт 1. Растворимость спиртов, отношение к индикаторам, горение

Налейте в четыре пробирки по 0,5 мл этилового, пропилового, бутилового, амилового или изоамилового спиртов и отметьте их запах.

Амиловый (изоамиловый) спирт вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. Поэтому запах спиртов следует определять осторожно!

Добавьте в каждую пробирку по 1 мл воды и содержимое их хорошо перемешайте.

Наблюдения: _____

Нанесите стеклянной палочкой по 1-2 капли растворов спиртов из каждой пробирки на лакмусовую бумагу. Во все пробирки добавьте по 1 капле раствора фенолфталеина.

Наблюдения: _____

В фарфоровые чашки налейте по 1 мл вышеуказанных спиртов и расположите их в порядке возрастания молекулярной массы. Подожгите спирты лучинкой и сравните характер пламени.

Наблюдения: _____

Рассчитайте процентное содержание углерода в этаноле и пропаноле, использованных для опыта. Напишите уравнения реакций горения спиртов:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление этилового спирта хромовой смесью

В пробирке смешивают 2 мл хромовой смеси и 0,5 мл этилового спирта.

Наблюдения: _____

Изменение валентности хрома обуславливает переход оранжевой окраски раствора в зеленую, что и свидетельствует о протекании реакции окисления. Образование ацетальдегида и уксусной кислоты обнаруживается по их характерному запаху.

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Окисление спиртов оксидом меди (II)

В пробирку налейте 2 мл этилового спирта. Нагрейте в пламени спиртовки спираль из медной проволоки до появления чёрного налёта оксида меди и опустите горячую спираль в пробирку с этиловым спиртом. Повторите эту операцию 5-6 раз. В пробирку добавьте 3-4 капли раствора фуксинсернистой кислоты.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 4. Обнаружение многоатомных спиртов

В пробирку наливают 1 мл раствора сульфата меди (II) и 1 мл раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку гидроксида меди (II) добавляют несколько капель глицерина (или этиленгликоля) и взбалтывают содержимое.

Наблюдения: _____

Запишите необходимые уравнения реакций:

Вывод: _____

Фенолы

Опыт 1. Растворимость фенола (резорцина) в воде

В две пробирки помещают по 1 г фенола и резорцина, затем в обе пробирки и добавляют по 2 мл воды, аккуратно встряхивают. Отмечают растворимость веществ при комнатной температуре, затем полученные растворы или взвеси нагревают и наблюдают изменения в растворимости.

Наблюдения: _____

С помощью индикаторной бумаги определяют среду водного раствора фенола, резорцина.

Наблюдения: _____

Схематично изобразите распределение электронной плотности в молекуле фенола.

Запишите уравнение диссоциации фенола, резорцина.

Вывод: _____

Опыт 2. Получение фенолята натрия

К 1 мл водной эмульсии фенола прибавляют раствор гидроксида натрия до полного исчезновения эмульсии.

К полученному раствору прибавляют по каплям раствор серной кислоты до кислой реакции. Наблюдают вновь появление эмульсии.

Поясните причину: _____

Напишите схему реакции получения фенолята натрия и его разложения:

Вывод: _____

Опыт 3. Взаимодействие фенола с бромом
(получение трибромфенола)

В пробирку с водным раствором фенола добавляют по каплям бромную воду.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Запишите уравнение реакции, протекающей при добавлении избытка бромной воды:

Вывод: _____

Опыт 4. Цветная реакция на фенол с хлоридом железа (III)

Подготовьте пробирки с растворами (1 мл) фенола и резорцина (а также другими предложенными Вам многоатомными фенолами), добавьте 3-5 капель раствора хлорного железа. Отмечают появление окрашивания, вызванного образованием комплексного соединения.

Наблюдения: _____

Проверьте устойчивость полученных соединений в спирте, кислоте.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Карбонильные соединения

Опыт 1. Взаимодействие альдегидов и кетонов с бисульфитом натрия

В две пробирки помещают по 1 мл формальдегида и ацетона, затем добавляют несколько крупинок (20 мг) бисульфита натрия (можно взять свежеприготовленный раствор). Слегка разогревшуюся смесь охлаждают в воде и встряхивают пробирку или потирают ее слегка изнутри стеклянной палочкой.

Наблюдения: _____

Запишите уравнения реакций:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление альдегидов

а) Окисление альдегидов раствором $\text{Cu}(\text{OH})_2$

В пробирку наливают 2-3 мл раствора формальдегида и столько же 10 % раствора едкого натра. По каплям добавляют 1-2% раствор сульфата меди. Смесь нагревают.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции, укажите степени окисления металла, составьте электронный баланс в полученном уравнении ОВР:

Вывод: _____

а) Окисление альдегидов реактивом Феллинга

Подготовка реактива Феллинга: смешайте в пробирке равные объемы растворов сегнетовой соли и медного купороса CuSO_4 для Фелинга.

К подготовленному реактиву прилейте раствор формальдегида и нагрейте до кипения.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

б) Окисление альдегидов аммиачным раствором серебра (реакция «серебряного зеркала»)

Для получения «серебряного зеркала» хорошо вымойте пробирку. Сначала осторожно прокипятите в ней (1-2 мин) около 5 мл 10% раствора

щелочи, затем промойте ее дистиллированной водой. В вымытую пробирку налейте 10 капель 2 % раствора нитрата серебра и прибавляйте по каплям при встряхивании 5 % раствор аммиака до тех пор, пока образовавшийся сначала осадок полностью не растворится. Избыток аммиака в растворе снижает чувствительность реакции! К полученному раствору прибавьте 10 капель раствора формальдегида и осторожно нагрейте пробирку в пламени спиртовки. Медленно вращайте ее.

Наблюдения: _____

Запишите уравнение реакции:

Вывод: _____

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 5.

Карбоновые кислоты и их производные

Опыт 1. Кислотные свойства уксусной кислоты

а) Изменение окраски индикаторов

В три пробирки налейте по 5-6 капель 10% раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1-2 капли метилоранжа, во вторую – 1-2 капли раствора лакмуса, в третью – 1-2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Отметьте, в каких пробирках изменился цвет растворов.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты:

б) Взаимодействие уксусной кислоты с металлами

В пробирку наливают 2-3 мл уксусной кислоты и помещают туда же немного металлического магния или цинка.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

в) Взаимодействие уксусной кислоты с оксидом меди (II)

К 0,2 г оксида меди (II), помещенного в пробирку, прилейте 2-3 мл уксусной кислоты, затем осторожно нагрейте пробирку. Обратите внимание на цвет раствора.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

2) Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

В пробирку налейте 1-2 мл раствора уксусной кислоты и добавьте несколько крупинок карбоната натрия. К отверстию пробирки поднесите горящую лучинку.

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 2. Получение этилацетата (уксусноэтилового эфира)

В сухую пробирку поместите порошок безводного ацетата натрия (высота столбика вещества около 2 мм) и 3 капли этанола. Добавьте 2 капли H_2SO_4 (конц.) и осторожно нагрейте над пламенем спиртовки. Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах.

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Опыт 3. Выделение жирных кислот из мыла и
получение кальциевых солей

Возьмите приготовленный раствор мыла в воде.

а) В пробирку с раствором мыла добавьте 2 мл разбавленной серной кислоты. Происходит обменная реакция и выделяется жирная кислота, которая в воде не растворяется. Поэтому раствор становится мутным.

Нагрейте полученную смесь, а затем охладите. При нагревании жирные кислоты всплывают наверх, а при охлаждении они затвердевают.

Напишите уравнение реакции:

б) В пробирку с раствором мыла прибавьте 2 мл раствора хлористого кальция. Энергично взболтайте. Образуется осадок кальциевых солей высших жирных кислот. Растворимы ли эти соли в воде?

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Вывод: _____

Окси- и оксокислоты

Опыт 1. Качественная реакция на α -оксикислоты

В пробирку поместите 5 капель раствора фенола и 1 каплю раствора $FeCl_3$. Появится фиолетовое окрашивание. Затем добавьте несколько капель молочной кислоты. Отметьте изменение цвета раствора.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

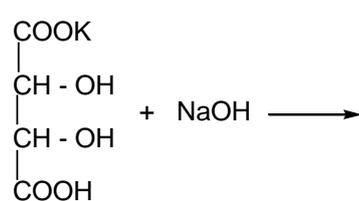
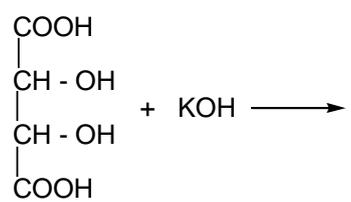
Опыт 2. Изучение строения молекулы винной кислоты

а) Доказательство наличия двух карбоксильных групп в винной кислоте

В пробирку поместите 2 капли 15% раствора винной кислоты, 2 капли 5% раствора КОН, встряхните. Постепенно начинает образовываться белый кристаллический осадок кислой калиевой соли винной кислоты. Если осадок не выпадает, то потрите внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой. Добавьте в пробирку 2-3 капли 10% раствора NaOH. Кристаллический осадок постепенно растворяется, так как образуется хорошо растворимая в воде смешанная калиево-натриевая соль винной кислоты – *сегнетова соль*. Раствор сохраните для следующего опыта.

Наблюдения: _____

Напишите схемы реакций образования гидротартрата калия и тартрата калия-натрия:



Вывод: _____

б) Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте

В две пробирки поместите по 2 капли 2% раствора сульфата меди (II) и по 2 капли 10% раствора NaOH. В 1-ю пробирку добавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди (II) растворяется. Полученный раствор имеет синюю окраску. Он носит название *реактива Фелинга* и используется для обнаружения альдегидов.

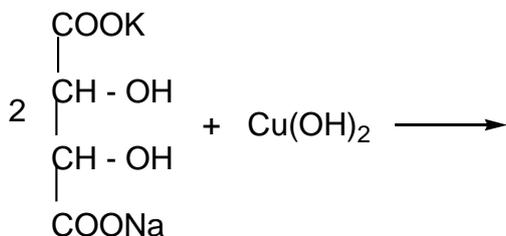
Жидкости в обеих пробирках нагрейте до кипения. В 1-й пробирке окраска не изменится, во 2-й – голубой осадок гидроксида меди (II) превращается в оксид меди (II) черного цвета.

Наблюдения: _____

Наличие, какого структурного фрагмента обуславливает взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди (II)?

Объясните, почему при нагревании не изменяется окраска содержимого в 1-й пробирке и изменяется во 2-й? _____

Напишите схему реакции:



Вывод: _____

Лабораторная работа 6.

Углеводы

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

В пробирку поместите 1 мл раствора D-глюкозы, 1 мл 10 % раствора гидроксида натрия и добавьте 0,5 мл 2 % раствора сульфата меди (II).

Наблюдения: _____

Напишите уравнение реакции:

Объясните, будет ли получаться аналогичный результат в этой реакции с другими моносахаридами? _____

Вывод: _____

Опыт 2. Восстановительные свойства глюкозы

а) реакция с реактивом Фелинга

Поместите в пробирку 0,5 мл раствора Фелинга и добавьте 1 мл раствора глюкозы. Держа пробирку наклонно, осторожно нагрейте.

Наблюдения: _____

Какая таутомерная форма глюкозы обладает восстановительными свойствами? _____

Напишите уравнение реакции:

б) реакция серебряного зеркала

В тщательно вымытой пробирке подготовьте аммиачный раствор оксида серебра: к 3-4 мл 1 % раствора нитрата серебра прибавьте по каплям при встряхивании 5 % раствор аммиака, пока образующийся вначале осадок, полностью растворится. Разделите полученный раствор на две части. К одной из них прилейте 1 – 1,5 мл 1% раствора глюкозы, а к другой 1 – 1,5 мл 1% раствора фруктозы. Держа пробирку наклонно, осторожно нагрейте.

Наблюдения: _____

Какой структурный фрагмент глюкозы обуславливает её восстановительные свойства? _____

Напишите схему реакции:

Почему раствор фруктозы также способен восстанавливать аммиачный раствор серебра? Приведите схему реакции эпимеризации:

Вывод: _____

Опыт 3. Восстановительные свойства дисахаридов

Налейте в три пробирки по 1 мл растворов дисахаридов: в первую – сахарозы, во вторую – лактозы, в третью – мальтозы. Добавьте в каждую из них по 2 мл реактива Фелинга и нагрейте смеси до кипения.

Наблюдения в каждой пробирке: _____

Какие из дисахаридов являются восстанавливающими? _____

Напишите уравнения реакций окисления дисахаридов:

Вывод: _____

Опыт 4. Кислотный гидролиз сахарозы

Налейте в пробирку 3-4 мл раствора сахарозы и 10-15 капель 10% серной кислоты. Смесь нагрейте в пламени спиртовки и прокипятите 3-4 мин. Охладите пробирку и нейтрализуйте содержимое 10% раствором щёлочи (рН контролируйте с помощью универсальной индикаторной

бумаги). Затем добавьте в пробирку 1 мл жидкости Фелинга и нагрейте смесь до кипения.

Наблюдения: _____

Напишите уравнения реакции (реакцию гидролиза сахарозы и последующего окисления продуктов реакции):

Поясните различия в свойствах сахарозы и «инертного» сахара: _____

Вывод: _____

Опыт 5. Кислотный гидролиз крахмала

Налейте в пробирку 1-2 мл 0,5% раствора крахмала и 10-15 капель 10% раствора серной кислоты. Нагрейте раствор в течение 5-7 мин. Затем нейтрализуйте 10% раствором щёлочи (с помощью универсальной индикаторной бумажки), прибавьте 1 мл жидкости Фелинга и нагрейте смесь до кипения. Что наблюдается? Впадает ли красный осадок оксида меди (I).

Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечные продукты:

Вывод: _____

Опыт 6. Качественная реакции на крахмал

а) К 1-2 мл крахмального клейстера добавьте 1-2 капли раствора йода. Полученную тёмно-синюю жидкость нагрейте, а затем вновь охладите.

Наблюдения: _____

Чем обусловлено изменение окраски? Ответ поясните исходя из строения образующегося комплекса. _____

б) В другую пробирку раствора крахмала (1-2 мл) добавьте 1 мл этилового спирта.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Лабораторная работа 7.

Амины

Опыт 1. Сравнение основных свойств метиламина и анилина

Одну полоску красной лакмусовой бумаги смачивают водным раствором метиламина, другую – водным раствором анилина. Фиксируют изменение цвета лакмусовой бумаги.

Наблюдения: _____

Напишите уравнения диссоциации:

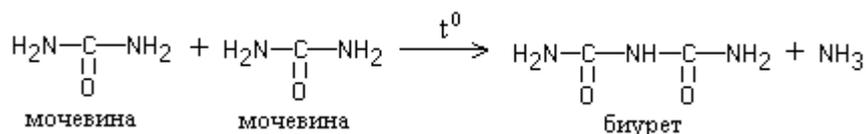
Сравните справочные данные pK изученных аминов.

Вывод: _____

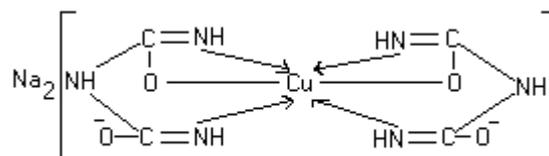
Аминокислоты и белки

Опыт 1. Биуретовая реакция (реакция Пиотровского)

В щелочной среде белки, полипептиды дают фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание с сульфатом меди. Реакция обусловлена присутствием в белках пептидных связей. Интенсивность окраски зависит от количества пептидных связей в молекуле и количества медной соли. Своё название реакция получила от производного мочевины – биурета, который даёт эту реакцию. Биурет образуется при нагревании мочевины с отщеплением от неё аммиака:



Две молекулы диенольной формы биурета взаимодействуют с образующимся в щелочной среде гидроксидом меди (II). Продуктом реакции является комплексное соединение (окрашенная медно-натриевая соль биурета), в котором координационные связи образованы за счет электронных пар атомов азота иминных групп:



медно-натриевый комплекс

Подобным образом построены окрашенные медно-натриевые соли пептидов и белков. Биуретовую реакцию дают аспарагин (амид аспарагиновой кислоты) и аминокислоты гистидин, серин, треонин.

В одну пробирку наливают 1 мл раствора яичного или растительного белка, в другую насыпают 20-30 мг мочевины и нагревают на спиртовке до исчезновения запаха аммиака и охлаждают. В обе пробирки добавляют по 10 капель 10% раствора гидроксида натрия и по 2 капли 1% раствора сульфата меди (II). В обеих пробирках появляется сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание.

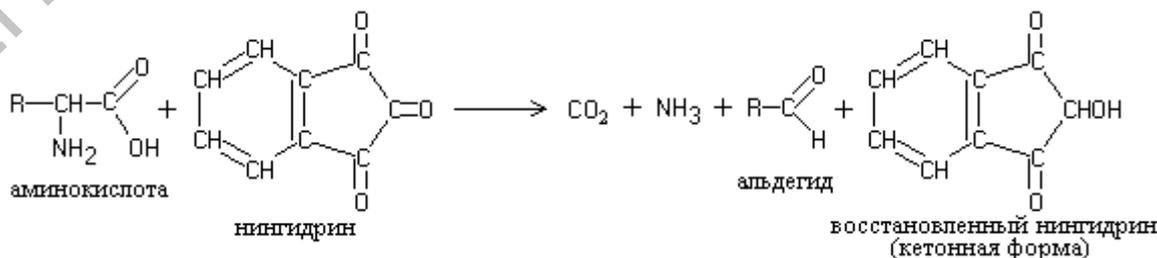
Наблюдения: _____

Вывод: _____

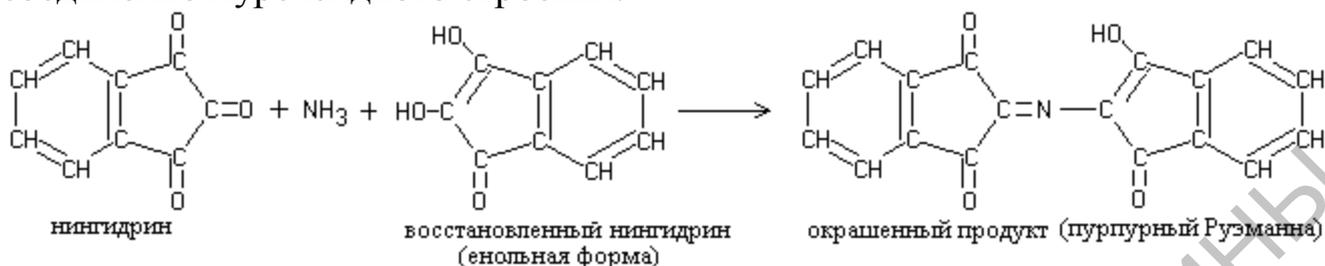
Опыт 2. Нингидриновая реакция

Белки, полипептиды и аминокислоты при нагревании с нингидрином дают синее и сине-фиолетовое окрашивание. Нингидриновая реакция обусловлена наличием α -аминокислот и является одной из наиболее чувствительных для обнаружения α -аминогрупп.

Сущность реакции заключается в том, что α -аминокислоты и пептиды, реагируя с нингидрином, подвергаются окислительному дезаминированию и декарбоксилированию:



Восстановленный нингидрин взаимодействует с аммиаком и второй молекулой нингидрина, в результате чего образуется сложное окрашенное соединение мурексидного строения:



В две пробирки наливают: в одну 10 капель раствора яичного или растительного белка, в другую 10 капель 0,1% раствора глицина. В каждую из них добавляют по 2-3 капли 0,1% раствора нингидрина и нагревают.

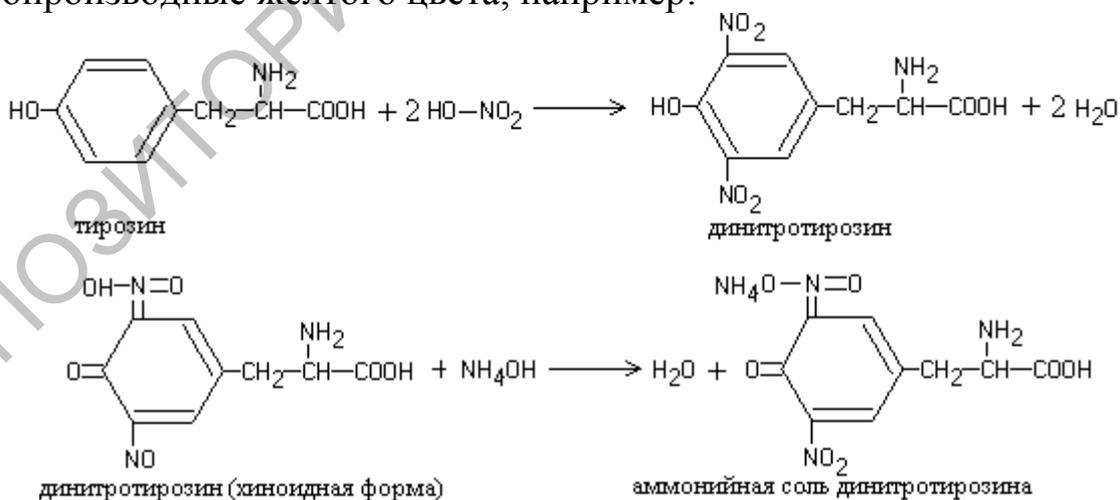
Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция (реакция Мульдера)

При нагревании растворов большинства белков с концентрированной азотной кислотой образуется желтое окрашивание, переходящее в щелочном растворе в оранжевое.

Реакция обусловлена присутствием циклических аминокислот, которые при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитропроизводные желтого цвета, например:



Продукты нитрования циклических аминокислот, реагируя с едким натром или гидроксидом аммония, образуют соответствующие соли, имеющие оранжевую окраску:

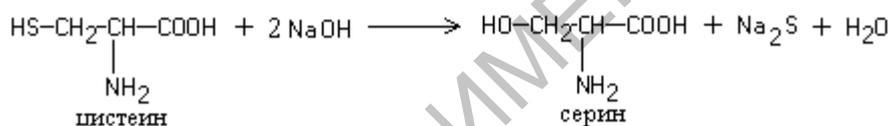
В пробирку наливают 1 мл яичного или растительного белка, добавляют 3-5 капель концентрированной азотной кислоты и нагревают. После охлаждения к смеси добавляют избыток концентрированного раствора аммиака или 30% раствора гидроксида натрия.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 4. Реакция Фолья на содержащие серу аминокислоты

Нагревание белка со щелочью и плюмбитом приводит к появлению бурого или черного осадка. Реакция обусловлена наличием в белке содержащих серу аминокислот, которые под действием щелочи разрушаются с образованием сульфида щелочного металла; последний с плюмбитом дает осадок сульфида свинца:



К 1 мл раствора белка добавляют 10 капель 30 % раствора гидроксида натрия и 1 каплю 5% раствора ацетата свинца.

Наблюдения: _____

Вывод: _____

Опыт 5. Денатурация белка

а) Свертывание белков при нагревании

В пробирку наливают 1 мл раствора белка и нагревают в пламени горелки до кипения.

Наблюдения: _____

Поясните причину денатурации _____

б) Осаждение белков солями тяжелых металлов

В две пробирки помещают по 1 мл раствора белка. В одну пробирку добавляют 1 мл раствора сульфата меди (II), в другую – 1 мл раствора ацетата свинца.

Наблюдения: _____

Поясните причину денатурации _____

в) Осаждение белков дегидратирующими агентами

В пробирку поместите 1 мл раствора яичного белка, добавьте 0,5 мл ацетона.

Наблюдения: _____

Поясните причину денатурации _____

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Лабораторная работа 8.

Липиды

Опыт 1. Открытие остатков непредельных кислот в жире

В пробирку поместите 1 каплю растительного масла и добавьте несколько капель бромной воды. Энергично встряхните.

Наблюдаемые

изменения: _____

Напишите схему реакции присоединения брома к олеиновой кислоте, назовите полученное соединение:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление непредельных кислот раствором KMnO_4

В пробирку поместите 1 каплю растительного масла и добавьте 10 капель раствора KMnO_4 и 2 капли Na_2CO_3 . Энергично встряхните.

Наблюдаемые изменения: _____

Напишите реакцию взаимодействия олеиновой кислоты с KMnO_4 :

Вывод: _____

Опыт 3. Определение малонового диальдегида в продуктах перекисного окисления растительных масел

В пробирку № 1 поместите 10 капель раствора свежего подсолнечного масла, в пробирку № 2 – 10 капель длительно хранившегося на свету (в условиях доступа кислорода) подсолнечного масла, в пробирку № 3 – 10 капель раствора маргарина (масло и маргарин растворялись в гептан-

хлороформной смеси в соотношении 1:1 по объему). Затем в каждую пробирку добавьте по 10 капель ТБК-реактива (0,8%-ный раствор тиобарбитуровой кислоты в ледяной уксусной кислоте). Пробирки с реакционной смесью встряхните и, закрыв фольгой, поместить в кипящую водяную баню. Через 15 минут пробирки достаньте из водяной бани и визуально оцените интенсивность розовой окраски в них. Наблюдаемые отличия обоснуйте.

Наблюдаемые изменения: _____

Вывод: _____

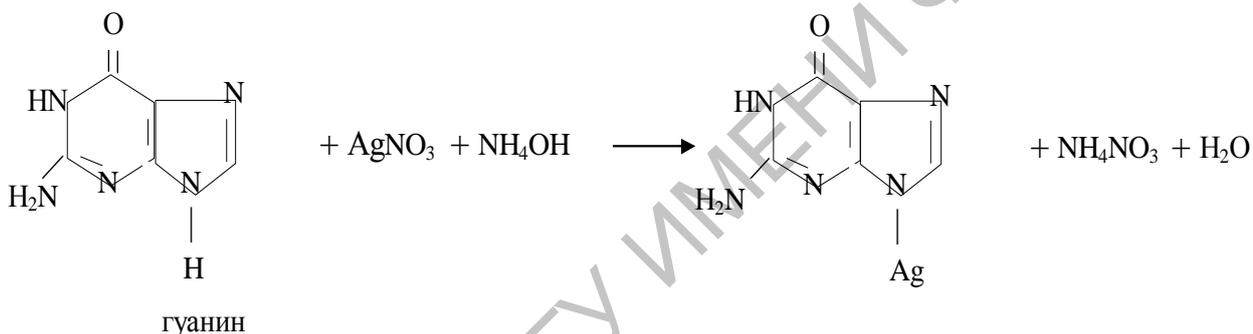
Лабораторная работа 9.

Нуклеиновые кислоты

Опыт 1. Обнаружение пуриновых оснований в продуктах кислотного гидролиза нуклеотидов (серебряная проба)

В пробирку поместите 5 капель гидролизата дрожжей и 1 каплю концентрированного раствора аммиака. Затем добавьте 5 капель 2 % раствора нитрата серебра*. Через 3–5 мин. выпадает светло-коричневый осадок серебряных солей пуриновых оснований.

Наблюдаемые изменения: _____



Вывод: _____

Опыт 2. Обнаружение пентоз в продуктах кислотного гидролиза нуклеотидов

К 10 каплям гидролизата пекарских дрожжей добавьте 10 капель реактива Биала (раствор орцина в HCl с FeCl_3) и кипятите 1–2 мин.

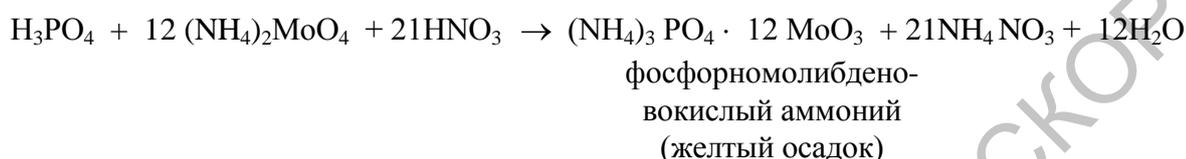
Наблюдаемые изменения: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Обнаружение фосфорной кислоты в продуктах кислотного гидролиза нуклеотидов

К 5 каплям гидролизата дрожжей прибавьте 5 капель молибденового реактива и прокипятите несколько минут.

Наблюдаемые изменения: _____



Вывод: _____

ФОТОСИНТЕЗ

Опыт 1. Обнаружение выделенного при фотосинтезе O₂ с помощью метиленового синего

Известный краситель – метиленовый синий способен к окислительно-восстановительным превращениям, он может быть как акцептором ионов водорода, так и их донором. В основе данного опыта лежит свойство метиленового синего давать бесцветное соединение при воздействии восстановителя, и переходить снова в окрашенное соединение при воздействии окислителей H₂O₂ или O₂.

Ход работы: В три пробирки наливают водопроводную воду и подкрашивают метиленовым синим до ярко-голубой окраски, а затем добавляют по каплям Na₂SO₃ до обесцвечивания всех трех растворов. Во вторую пробирку наливают пероксид водорода до изменения цвета снова в ярко-голубой, а в третью помещают растение. Все пробирки выставляют на свет и наблюдают за тем, как изменяется в них цвет раствора. Рекомендуемая температура среды +26°C.

Наблюдаемые изменения: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Изменение окраски крезолового красного при поглощении листом CO₂

Индикатор крезоловый красный, который меняет свою окраску при изменении pH среды.

Ход работы: в три сосуда наливают водопроводную воду до 1/2 объема. В I сосуд – воду, содержащую CO₂ не более 0,3% (как в воздухе), со значением pH, близким к нейтральной, во II сосуд – прокипяченную воду, остуженную при закрытой пробке (без CO₂), со слабощелочной реакцией, в III сосуд – воду, обогащенную CO₂ путем 10-ти минутного вдувания через трубочку вдыхаемого воздуха, со слабокислым значением pH, которое обусловлено наличием в воде CO₂.

Во все три сосуда добавляют одинаковое количество крезолового красного до окрашивания растворов: в I – до темно-желтого, во II – до красного, в III – до светло-желтого. К пробке III сосуда крепят крючок, на крючок надевают лист и опускают в сосуд. Сосуды выставляют на свет. Спустя 12 часов (или сутки) отмечают изменения, произошедшие с растворами индикатора. В III сосуде лист поглощает HCO₃⁻ из раствора, и он изменяет желтую окраску на красную в связи с изменением значения pH до слабощелочного (таблица 1). Результаты наблюдений занесите в таблицу.

Таблица 1- Наблюдения изменения окраски

Вариант опыта	Окраска крезолового-красного	pH среды	Изменения окраски
CO ₂ мало	Темно-желтая	Нейтральная	
CO ₂ отсутствует	Красная	Слабощелочная	
CO ₂ много+лист	Светло-желтая	Кислая	

Объясните причину изменения окраски: _____

Вывод: _____

3 Контроль знаний

3.1 Образцы тестовых заданий

Теория химического строения органических веществ

1. Теория химического строения а. М. Бутлерова включает положения:

- А) свойства органических веществ зависят только от их количественного и качественного состава
- Б) по свойствам веществ нельзя определить строение молекулы
- В) атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга
- Г) атомы в молекулах органических веществ связаны в определённой последовательности согласно их валентности

2. Укажите несправедливые утверждения:

- А) органические вещества не могут быть получены из неорганических
- Б) валентность атома углерода в молекуле C_2H_6 равна 3
- В) не может быть веществ с одинаковой формулой, но разным строением
- Г) для углерода в органических веществах характерна валентность, равная 4

3. Какой вид связей наиболее характерен для органических веществ?

- А) ионные
- Б) металлические
- В) водородные
- Г) ковалентные

4. По структурам углеродного скелета углеводородов укажите одинаковые вещества:

- А) $\begin{array}{c} c & c \\ | & | \\ C-c \end{array}$ б) $\begin{array}{c} c-c \\ | \\ c-c \end{array}$ в) $c-c-c-c$ г) $\begin{array}{c} c-c-c \\ | \\ c \end{array}$

5. При симметричном (гомолитическом) разрыве ковалентной связи образуются:

- А) радикал и катион
- Б) катион и анион
- В) два радикала
- Г) две электронейтральные частицы

6. Укажите формулу гомолога вещества следующего строения

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$:

- А) $CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_3$
- Б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
- В) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$
- Г) $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$

7. В каком ряду все вещества являются между собой гомологами?

- А) CH_4, C_3H_8, C_4H_8
- Б) $C_2H_6, C_4H_{10}, C_6H_{14}$
- В) CH_4, C_4H_{10}, C_7H_8
- Г) $C_2H_4, C_4H_{10}, C_8H_{18}$

8. Какие характеристики верны для описания свободных радикалов?

- А) наличие неспаренных электронов

- Б) низкая реакционная способность
- В) высокая реакционная способность
- Г) образуются при несимметричном разрыве ковалентной связи

9. Изомеры отличаются между собой:

- А) физическими свойствами
- Б) строением молекул
- В) значением молярных масс
- Г) все предыдущие ответы неверны

10. Укажите величину заряда метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$:

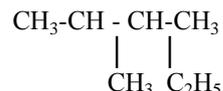
- А) 0
- Б) +1
- В) -1
- Г) -2

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Алканы (тест 1)

1. Назовите по систематической номенклатуре алкан строения:

- а) 1-метил-2-этилбутан
- б) 2-метил-3-этилбутан
- в) 2-этил-3-метилбутан
- г) 2,3- диметилпентан



2. Относительная молекулярная масса алкана равна 142. Укажите число атомов углерода в структуре алкана:

- А) 8
- б) 6
- в) 10
- г) 12

3. число изомеров для алкана с относительной молекулярной массой, равной 86, составляет:

- А) 5
- б) 4
- в) 2
- г) 3

4. Каким соединениям даны неправильные названия?

- А) 2-метилпентан
- б) 2-этилбутан
- В) 1-метилпентан
- г) диметилбутан

5. Какое вещество имеет наибольшую температуру кипения?

- А) бутан
- б) пропан
- в) 2-метилбутан
- г) пентан

6. Укажите формулы гомологов метана:

- А) C_3H_8
- б) C_4H_8
- в) C_4H_{10}
- г) C_7H_8

7. Какие вещества, названия которых приведены, являются изомерами между собой?

- А) 2,2,3,3-тетраметилбутан
- б) 3-метил-3-этилпентан
- В) 2-метилоктан
- г) 2,2-диметилпентан

8. Какие характеристики применимы для описания реакции хлорирования этана?

- А) цепная
- б) протекает в темноте
- в) свободнорадикальная
- Г) сопровождается гомолитическим (симметричным) разрывом связей

9. Для алканов невозможны реакции:

- А) замещения
- б) полимеризации
- В) присоединения
- г) изомеризации

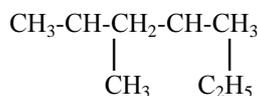
10. Число изомерных соединений состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ равно:

- А) 4
- б) 2
- в) 1
- г) 3

Алканы (тест 2)

1. Укажите названия алкана строения:

- А) 2-метил-4-этилпентан
- Б) 2-этил-4-метилпентан
- В) 2,4-диметилгексан
- Г) 3,5-диметилгексан



2. Укажите формулу пропильного радикала:

- А) $\text{CH}_3\text{-}$ Б) $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ В) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ Г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

3. Число изомерных монохлорпроизводных пропана равно:

- А) два б) три в) четыре г) изомеров нет

4. Число атомов водорода в молекуле алкана со значением относительной молекулярной массы 100 составляет:

- А) 12 б) 14 в) 16 г) 18

5. Как изменяется массовая доля углерода в алканах с возрастанием их молярной массы?

- А) не изменяется
б) уменьшается
В) возрастает
г) изменяется немонотонно

6. В отличие от пропана бутан вступает в реакцию:

- А) горения в кислороде
Б) хлорирования при освещении
В) разложения на простые вещества при сильном нагревании
Г) изомеризации

7. Какие вещества из числа названных ниже являются гомологами 2-метилпентана?

- А) пропан
Б) 2,2- диметилпропан
В) бутан
Г) гексан

8. Сколько изомеров отвечает формуле $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$?

- А) 2
Б) 3
В) 5
Г) 4

9. 2-метилпропан и 2,2-диметилпропан по отношению друг к другу являются:

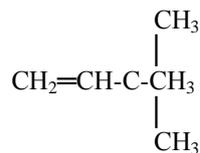
- А) изомерами
Б) гомологами
В) ни изомерами, ни гомологами

10. Выберите названия вещества, которое получается при нагревании 2-бромбутана с избытком металлического натрия:

- А) 2,3-диметилгексан
Б) 3,4-диэтилбутан
В) 3,4-диметилгексан
Г) 3-метил-4-этилпентан

1. Укажите названия алкена строения:

- А) 3,3-диметилбутен-2
- Б) 2-диметилбутен-3
- В) 2,2-диметилбутен-3
- Г) 3,3-диметилбутен-1



2. Как изменится массовая доля углерода в алкенах с ростом значения молярной массы?

- А) возрастает
- Б) уменьшается
- В) не изменяется
- Г) изменяется случайным образом

3. Бромэтан может быть превращён в этилен:

- А) взаимодействием с натрием
- Б) взаимодействием со спиртовым раствором щёлочи
- В) нагреванием с серной кислотой
- Г) взаимодействием с водородом

4. Укажите значение относительной молекулярной массы для алкена с 6-ю атомами углерода в молекуле:

- А) 86
- Б) 84
- В) 82
- Г) 80

5. Какие реагенты взаимодействуют с этиленом?

- А) бромная вода
- Б) водный раствор перманганата калия
- В) кислород
- Г) вода в присутствии концентрированной серной кислоты

6. Реакция присоединения воды называется реакцией:

- А) гидрирования
- Б) дегидрирования
- В) гидратации
- Г) дегидрирования

7. Какие вещества, названия которых приведены ниже, являются между собой гомологами?

- А) этен
- Б) 2-метилпропен
- В) 1,2-дихлорпропен
- Г) 1-хлорпропен

8. Сколько изомерных алкенов можно получить при дегидрировании 2-метилбутана?

- А) 2
- Б) 1
- В) 3
- Г) 4

9. Укажите названия алкенов, для которых возможна геометрическая изомерия:

- А) 1,1-дихлорэтен
- Б) 1,2-дихлорэтен
- В) винилхлорид
- Г) бутен-2

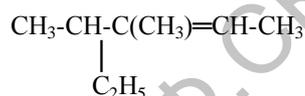
10. Сколько изомерных алкенов отвечает эмпирической формуле C_4H_8 ?

- А) 4
- Б) 2
- В) 3
- Г) 1

Алкены (тест 2)

1. Укажите названия по систематической номенклатуре алкена строения:

- А) 3-метил-4-этил-2-пентен
- Б) 2-этил-3-метил-3-пентен
- В) 3,4-диметил-2-гексен
- Г) 3,4-диметил-4-гексен



2. Укажите типы реакций, в которые может вступать пропен:

- А) полимеризации
- Б) гидратации
- В) гидрирования
- Г) окисления

3. В отличие от пропана пропен реагирует:

- А) бромом
- Б) бромной водой
- В) водой
- Г) водородом

4. При взаимодействии бутена-1 с HCl образуется:

- А) преимущественно 1-хлорбутан
- Б) смесь равных количеств 1-хлорбутан и 2-хлорбутана
- В) преимущественно 2-хлорбутан
- Г) бутан

5. В каких парах названные вещества изомерны друг другу:

- А) винилхлорид и 1-хлорпропен
- Б) цис-2-бутен и транс-2-бутен
- В) цис-2-бутен и 2-метилпропен
- Г) бутан и транс-2-бутен

6. Каким реактивом надо подействовать на 2-хлорбутан, чтобы превратить его в бутен-2?

- А) цинком
- Б) натрием
- В) водородом
- Г) спиртовым раствором кон

7. С раствором перманганата калия и бромной водой реагируют:

- А) пропен и 1-хлорпропан
- Б) этилен и пропен
- В) этан и этилен
- Г) 1,2-дибромэтан и бутен-2

8. Укажите формулу элементарного звена полипропилена:

- А) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- Б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- Г) $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

В) $-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$

9. Укажите название соединений, которые могут вступать в реакцию полимеризации:

- А) этен
- Б) винилхлорид
- В) пропен
- Г) этилхлорид

10. Укажите число связей σ -типа в молекуле пропена:

- А) 7
- Б) 6
- В) 9
- Г) 8

Алкадиены

1. Укажите число σ -связей в молекуле 1,3-бутадиена:

- А) 8
- Б) 9
- В) 7
- Г) 5

2. Молярная масса алкадиена равна 82 г/моль. Сколько атомов водорода содержится в молекуле алкадиена?

- А) 10
- Б) 12
- В) 14
- Г) 8

3. В какой паре оба вещества по отношению друг к другу являются изомерами?

- А) изопрен и 1,3-бутадиен
- Б) винилхлорид и поливинилхлорид
- В) изопрен и пентадиен-1,3
- Г) хлоропрен и винилхлорид

4. В молекуле алкадиена 6 атомов углерода. Укажите значение относительной молекулярной массы алкадиена:

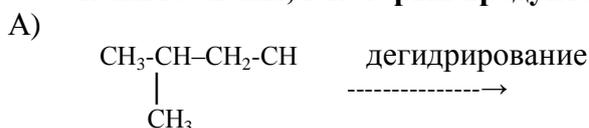
- А) 86
- Б) 84
- В) 82

Г) 80

5. Какой продукт преимущественно образуется при взаимодействии 1 моль 1,3-бутадиена с 1 моль брома при комнатной температуре?

- А) 1,4-дибром-2-бутен
- Б) 1,2-дибром-1-бутен
- В) 3,4-дибром-1-бутен
- Г) 1,2,3,4-тетрабромбутан

6. Укажите схемы, в которых продуктом может быть 1,3-бутадиен:



Кат, t

- Б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow$
- В) $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow$
- Г) $2 \text{C}_2\text{-H}_5 \text{OH} \rightarrow$

7. С какими веществами реагирует 1,3-бутадиен?

- А) бром
- Б) водород
- В) кислород
- Г) хлороводород

8. При полном гидрировании бутадиена-1,3 образуется:

- А) бутен-1
- Б) бутан
- В) изопрен
- Г) бутен-2

9. Реакцией Лебедева называется реакция получения:

- А) 1,3-бутадиена из этилена
- Б) 1,3-бутадиена из винилхлорида
- В) 1,3-бутадиена из бутана
- Г) 1,3-бутадиена из этанола

10. Изопрен можно получить при дегидрировании:

- А) метана
- Б) бутана
- В) 2-метилбутана
- Г) 1,3-бутадиена

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Вопросы имеют один правильный вариант ответа

1. Изомерами являются:
 - а) бензол и толуол;
 - б) пропанол и пропановая кислота;
 - в) этанол и диметиловый эфир;
 - г) этанол и фенол.
2. Бутанол-1 и 2- метилпропанол-2 являются:
 - а) гомологами;
 - б) структурными изомерами;
 - в) пространственными изомерами;
 - г) одним и тем же веществом.
3. Глицерин относится к классу веществ:
 - а) одноатомные спирты;
 - б) арены;
 - в) эфиры;
 - г) многоатомные спирты.
4. Верны ли следующие утверждения о строении молекулы этанола?
 - А. Молекула этанола содержит атомы углерода только в sp^3 -гибридном состоянии.
 - Б. Молекула этанола содержит только σ – связи.
 - а) верно только А;
 - б) верно только Б;
 - в) верно А и Б;
 - г) неверны оба утверждения.
5. Метанол НЕ взаимодействует с
 - а) К;
 - б) Ag;
 - в) CuO;
 - г) O₂.
6. Внутримолекулярная дегидратация спиртов приводит к образованию:
 - а) альдегидов;
 - б) алканов;
 - в) алкенов;
 - г) алкинов.
7. При окислении этанола оксидом меди (II) образуется:
 - а) формальдегид;
 - б) ацетальдегид;
 - в) муравьиная кислота;

г) диэтиловый эфир.

8. Характерной реакцией для многоатомных спиртов является взаимодействие с:

- а) H_2 ;
- б) Cu ;
- в) Ag_2O (NH_3 р-р);
- г) $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

9. Гомологами являются:

- а) метанол и фенол;
- б) бутин-2 и бутен-2;
- в) глицерин и этиленгликоль;
- г) 2-метилпропанол и 2-метилпентанол.

10. К многоатомным спиртам относится:

- а) CH_3COCH_3 ;
- б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$;
- в) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$;
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;

11. Молекула вещества 2-метилпропен-2-ол-1 содержит:

- а) три атома углерода и одну двойную связь;
- б) четыре атома углерода и одну двойную связь;
- в) три атома углерода и две двойные связи;
- г) четыре атома углерода и две двойные связи;

12. Верны ли следующие утверждения о свойствах спиртов?

А Между их молекулами имеются водородные связи.

Б Спирты проявляют кислотные свойства.

- а) верно только А;
- б) верно только Б;
- в) верно А и Б;
- г) неверны оба утверждения.

13. При окислении метанола образуется:

- а) метан;
- б) уксусная кислота;
- в) метаналь;
- г) хлорметан.

14. Этанол НЕ взаимодействует с:

- а) NaOH ;
- б) Na ;
- в) HCl ;

г) O_2 .

15. При дегидратации этилового спирта образуется:

- а) бутан;
- б) этен;
- в) этин;
- г) пропен.

16. Ярко-синий раствор образуется при взаимодействии гидроксида меди (II) с:

- а) этанолом;
- б) глицерином;
- в) этаналем;
- г) толуолом.

17. К фенолам относится вещество, формула которого:

- а) $C_6H_5-O-CH_3$;
- б) $C_6H_{13}-OH$;
- в) C_6H_5-OH ;
- г) $C_6H_5-CH_3$.

18. Атом кислорода в молекуле фенола образует:

- а) одну σ -связь;
- б) две σ -связи;
- в) одну σ -связь и одну π -связь;
- г) две π -связи.

19. Фенол взаимодействует с:

- а) соляной кислотой;
- б) гидроксидом натрия;
- в) этиленом;
- г) метаном.

20. Фенол в водном растворе является:

- а) сильной кислотой;
- б) слабой кислотой;
- в) слабым основанием;
- г) сильным основанием.

21. Кислотные свойства наиболее выражены у:

- а) фенола;
- б) метанола;
- в) этанола;
- г) глицерина.

22. При взаимодействии фенола с натрием образуются:
- фенолят натрия и вода;
 - фенолят натрия и водород;
 - бензол и гидроксид натрия;
 - бензоат натрия и водород.
23. Фенол вступает в реакцию замещения в бензольном кольце с:
- азотной кислотой и гидроксидом натрия;
 - гидроксидом натрия и серной кислотой;
 - серной кислотой и бромной водой;
 - бромной водой и азотной кислотой.
24. Сильными антисептическими свойствами обладает:
- этановая кислота;
 - раствор фенола;
 - диметиловый эфир.
 - бензол.
25. К классу предельных одноатомных спиртов может относиться вещество состава:
- C_3H_6O ;
 - C_6H_5OH ;
 - C_3H_8O ;
 - $C_3H_6O_2$.
26. Вещество, структура которого
$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH_3 \\ & & | & & | & & \\ & & CH_3 & & OH & & \end{array}$$
, имеет название:
- 2-метилбутанол-3;
 - 3-метилпропанол-2;
 - 2-метилпропанол-2;
 - 3-метилбутанол-2.
27. Для этанола характерна изомерия:
- углеродного скелета;
 - геометрическая;
 - межклассовая;
 - положения функциональной группы.
28. Гомологом пропанола-2 является:
- пропан;
 - пропанол-1;
 - метилэтиловый эфир;
 - бутанол-2.

29. Среди утверждений:

А. Многоатомные спирты хорошо растворимы в воде.

Б. Между молекулами спиртов и воды образуются водородные связи.

- а) верно только А;
- б) верно только Б;
- в) верны оба утверждения;
- г) оба утверждения неверны.

30. Температура кипения метанола выше, чем у этана, потому что:

- а) у метанола выше молекулярная масса;
- б) молекула метанола содержит атом кислорода;
- в) между молекулами метанола есть водородные связи;
- г) в молекуле этана есть неполярные ковалентные связи между атомами углерода.

31. Спирты проявляют слабые кислотные свойства по причине:

- а) полярности связи О–Н;
- б) хорошей растворимости в воде;
- в) влияния углеводородного радикала на группу О–Н;
- г) наличия неподелённой пары электронов у атома кислорода.

32. Кислотные свойства среди перечисленных ниже веществ наиболее выражены у:

- а) пропанола-1;
- б) фенола;
- в) пропана;
- г) воды.

33. Кислотные свойства этанола проявляются в реакции с:

- а) натрием;
- б) оксидом меди (II);
- в) хлороводородом;
- г) подкисленным раствором KMnO_4 .

34. Влияние бензольного кольца на гидроксильную группу в молекуле фенола доказывает реакция фенола с:

- а) бромной водой;
- б) гидроксидом натрия;
- в) азотной кислотой;
- г) формальдегидом.

35. Голубой осадок гидроксида меди (II) образует интенсивно-синий раствор под действием:

- а) бутилена;
- б) бутанола;

- в) бутандиола-1,2;
- г) бутадиена-1,3.

36. При окислении пропанола-2 образуется:

- а) алкен;
- б) многоатомный спирт;
- в) альдегид;
- г) кетон.

37. Среди утверждений:

А. Реакции замещения в бензольном кольце у фенола протекают легче, чем у бензола.

Б. Фенол, в отличие от этанола, не реагирует со щелочами.

- а) верно только А;
- б) верно только Б;
- в) верны оба утверждения;
- г) оба утверждения неверны.

38. В цепи превращений $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$ веществом X является:

- а) $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$;
- б) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$;
- в) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$;
- г) $\text{CH}_3\text{—CH=O}$.

39. Метанол не взаимодействует с:

- а) Na;
- б) NaOH;
- в) CuO;
- г) HCl.

40. Одним из продуктов реакции, протекающей при нагревании метанола с концентрированной серной кислотой при температуре НИЖЕ 140 °С, является:

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$;
- б) $\text{CH}_3\text{—Cl}$;
- в) CH_4 ;
- г) $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$.

41. В результате нагревания пропанола-1 с концентрированной серной кислотой при температуре СВЫШЕ 140° образуется преимущественно:

- а) простой эфир;
- б) оксид;
- в) альдегид;
- г) алкен.

42. Этиленгликоль реагирует с:

- а) NaCl ;
- б) SOCl_2 ;
- в) CH_3COONa ;
- г) CuSO_4 .

43. Количество вещества кислорода, необходимого для полного сгорания 1 моль этилового спирта, равно:

- а) 1 моль;
- б) 2 моль;
- в) 3 моль;
- г) 5 моль.

44. Преимущественно вторичный спирт образуется при гидратации:

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}_3$;
- б) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$;
- в) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$;
- г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

45. Пропандиол-1,2 может быть получен в реакции:

- а) 1,2-дихлорпропана со спиртовым раствором щёлочи;
- б) пропена с раствором перманганата калия;
- в) гидратации пропанола;
- г) гидратации пропина.

46. При взаимодействии бутена-1 с водой образуется преимущественно:

- а) бутанол-2;
- б) бутен-1-ол-2;
- в) бутанол-1;
- г) бутен-1-ол-1.

47. Бутанол-2 можно получить:

- а) гидратацией бутена-1;
- б) восстановлением бутанала;
- в) щелочным гидролизом 1-хлорбутана;
- г) восстановлением бутановой кислоты.

48. Метанол не может быть получен в реакции:

- а) угарного газа с водородом в присутствии катализатора;
- б) хлорметана с водным раствором щёлочи;
- в) окисление формальдегида;
- г) гидрирования формальдегида.

49. К способам получения спиртов НЕ относится:

- а) гидратация алкинов;
- б) гидратация алкенов;
- в) гидролиз алкилгалогенидов;
- г) восстановление карбонильных соединений.

50. Спирт может быть получен при взаимодействии альдегида:

- а) с гидроксидом меди (II);
- б) со щёлочью;
- в) с водородом на катализаторе;
- г) с хлороводородом.

51. С каким веществом взаимодействует гидроксид меди (II):

- а) CH_3OH ;
- б) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

52. Изомерами являются:

- а) метанол и этанол;
- б) фенол и гексанол-1;
- в) ацетон и уксусный альдегид;
- г) бутанол и 2-метилпропанол-2.

53. Образование ярко-синего комплексного соединения с гидроксидом меди (II) является качественной реакцией на:

- а) альдегиды;
- б) многоатомные спирты;
- в) фенолы;
- г) кетоны.

54. Первичный спирт можно получить:

- а) окислением пропаналя;
- б) гидратацией пропена;
- в) восстановлением бутаналя;
- г) окислением бутана.

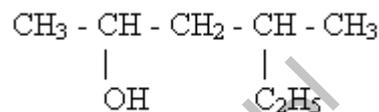
55. Сколько из перечисленных веществ (муравьиная кислота, водород, аммиачный раствор оксида серебра, магний, гидросульфит натрия) реагируют с этаналем:

- а) три;
- б) два;
- в) четыре;
- г) пять.

56. Водородная связь отсутствует между молекулами:

- а) одноатомных спиртов;
- б) альдегидов;
- в) гликолей;
- г) карбоновых кислот.

57. Укажите название вещества, формула которого:



- а) 2-этилпентанол-5;
- б) 4-этилпентанол-2;
- в) 3-метилгексанол-5;
- г) 4-метилгексанол-2.

58. Гомологами являются:

- а) метанол и глицерин;
- б) метанол и бутанол-1;
- в) уксусный альдегид и ацетон;
- г) фенол и этанол;

59. Образование фиолетового комплексного соединения с хлоридом железа (III) является качественной реакцией на:

- а) фенол;
- б) альдегид;
- в) одноатомный спирт;
- г) многоатомный спирт.

60. Сколько веществ из перечисленных (натрий, бром, азотная кислота, формальдегид) реагируют с фенолом:

- а) одно;
- б) два;
- в) три;
- г) четыре.

61. Различить пробирки с бензольными растворами фенола и этанола можно с помощью:

- а) натрия;
- б) гидроксида калия;
- в) бромной воды;
- г) хлороводорода.

62. Какие два органических вещества используются для получения фенола в промышленности по кумольному способу:

- а) толуол и метанол;
- б) бензол и пропилен;
- в) этилен и бензойная кислота;
- г) пропилен и анилин.

63. В отличие от этанола фенол реагирует с:
- калием;
 - водным раствором гидроксида калия;
 - хлороводородом;
 - гидросульфатом калия.
64. Назовите по систематической номенклатуре соединение, которое преимущественно получается при взаимодействии водного раствора щелочи с 2-хлорбутаном:
- бутен-1;
 - бутен-2;
 - бутанол-2;
 - 1-метилпропанол-1.
65. Какое соединение может получиться при дегидратации пропанола-1:
- пропилен;
 - метилпропиловый эфир;
 - дипропиловый альдегид;
 - пропанол-2.
66. Этиленгликоль можно получать:
- взаимодействием ацетилена с водой;
 - взаимодействием этилена с водным раствором KMnO_4 ;
 - взаимодействием хлорэтана с водным раствором щелочи;
 - взаимодействием этилена с водой.
67. С какими веществами НЕ реагирует глицерин?
- нитрат калия;
 - азотная кислота;
 - натрий;
 - свежеприготовленный гидроксид меди.
68. При дегидратации этилового спирта образуется:
- этилен;
 - ацетилен;
 - пропилен;
 - пропин.
69. Какой спирт образуется при восстановлении 3-метилбутанала?
- третичный бутиловый спирт;
 - 2-метилбутанол-1;
 - 3-метилбутанол-1;
 - 2-метилбутанол-4.

70. Для обнаружения фенола используют:

- а) хлороводород;
- б) свежеприготовленный раствор меди (II);
- в) хлорид железа трехвалентный;
- г) аммиачный раствор серебра.

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Вопросы имеют один правильный вариант ответа

1. Бутаналь и 2-метилпропаналь являются:
 - а) гомологами;
 - б) структурными изомерами;
 - в) геометрическими изомерами;
 - г) одним и тем же веществом.
2. Формальдегиду соответствует формула:
 - а) CH_2O ;
 - б) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$;
 - в) CH_4O ;
 - г) CO_2H_2 .
3. При гидрировании ацетальдегида образуется:
 - а) ацетилен;
 - б) уксусная кислота;
 - в) этанол;
 - г) этиленгликоль.
4. Этаналь образуется при взаимодействии воды с:
 - а) этином;
 - б) этеном;
 - в) этаном;
 - г) этандиолом.
5. При взаимодействии ацетальдегида с гидроксидом меди (II) образуется:
 - а) этилацетат;
 - б) этиловый спирт;
 - в) уксусная кислота;
 - г) этилат меди (II).
6. В результате реакции альдегида с водородом образуется:
 - а) спирт;
 - б) простой эфир;
 - в) сложный эфир;
 - г) кислота.
7. Муравьиный альдегид реагирует с каждым из двух веществ:
 - а) H_2 и C_2H_6 ;
 - б) Br_2 и FeCl_3 ;
 - в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и O_2 ;
 - г) CO_2 и H_2O .

8. 3,3-диметилбутаналь образуется при окислении:

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$;
- б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{OH}$;
- в) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$;
- г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$.

9. Метаналь и формальдегид являются:

- а) гомологами;
- б) структурными изомерами;
- в) геометрическими изомерами;
- г) одним и тем же веществом.

10. При окислении пропаналя образуется:

- а) пропановая кислота;
- б) пропанол-1;
- в) пропен;
- г) пропанол-2.

11. Уксусный альдегид реагирует с каждым из двух веществ:

- а) аммиачным раствором оксида серебра (I) и кислородом;
- б) гидроксидом меди (II) и оксидом кальция;
- в) соляной кислотой и серебром;
- г) гидроксидом натрия и водородом.

12. Верны ли утверждения о свойствах веществ, содержащих карбонильную группу?

А. Эти вещества вступают в реакцию присоединения с водородом.

Б. Эти вещества не могут окисляться.

- а) верно только А;
- б) верно только Б;
- в) верно А и Б;
- г) неверны оба утверждения.

13. Для альдегидов характерны реакции:

- а) отщепления;
- б) окисления;
- в) обмена;
- г) гидролиза.

14. Реакция с аммиачным раствором оксида серебра характерна для:

- а) пропанола-1;
- б) пропаналя;
- в) пропановой кислоты;
- г) диметилового эфира.

15. При взаимодействии ацетилен с водой в присутствии солей ртути образуется:

- а) C_2H_4 ;
- б) C_2H_5OH ;
- в) CH_3COH ;
- г) CH_3COOH .

16. Бутаналь можно получить:

- а) окислением бутанола-1;
- б) гидратацией бутина;
- в) гидролизом метилбутирата;
- г) гидролизом 1-хлорбутана.

17. Среди утверждений:

А. В карбонильной группе альдегидов электронная плотность смещена к атому кислорода.

Б. Для предельных альдегидов характерна геометрическая (цис-транс-) изомерия.

- а) верно только А;
- б) верно только Б;
- в) верны оба утверждения;
- г) неверны оба утверждения.

18. Ацетальдегид НЕ реагирует с:

- а) аммиачным раствором оксида серебра;
- б) гидроксидом меди (II);
- в) водородом;
- г) гидроксидом натрия.

19. Гидратацией алкина может быть получен:

- а) формальдегид;
- б) ацетальдегид;
- в) пропионовый альдегид;
- г) масляный альдегид.

20. Продуктом восстановления пропаналя является:

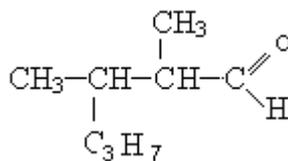
- а) пропанол;
- б) пропановая кислота;
- в) пропанон;
- г) пропан.

21. В цепи превращений $C_2H_5OH \longrightarrow X \longrightarrow CH_3COOH$ веществом X является:

- а) этан;
- б) этанол;

- в) этаналь;
г) этиленгликоль.
22. Для формальдегида характерны реакции:
а) диссоциации;
б) окисления;
в) обмена;
г) гидролиза.
23. Формальдегид НЕ реагирует с:
а) C_6H_5-OH ;
б) PCl_5 ;
в) H_2 ;
г) $NaOH$.
24. Продуктом окисления пропаналя является:
а) пропанол;
б) пропановая кислота;
в) пропанон;
г) пропан.
25. Вступают с водородом в реакцию присоединения:
а) пропанол и бензол;
б) пропен и ацетальдегид;
в) ацетальдегид и пропан;
г) пропан и метиламин.
26. С аммиачным раствором оксида серебра реагирует:
а) пропен;
б) уксусная кислота;
в) пропанол;
г) ацетальдегид.
27. Альдегиды нельзя получить:
а) окислением спиртов;
б) восстановлением спиртов;
в) гидратацией алкинов;
г) восстановлением карбоновых кислот.
28. Реакцией Кучерова можно получить:
а) этаналь;
б) этанол;
в) глицерин;
г) фенол.

29. При взаимодействии предельных альдегидов с водородом образуются:
- карбоновые кислоты;
 - простые эфиры;
 - вторичные спирты;
 - первичные спирты.
30. При восстановлении пропаналя образуется:
- пропановая кислота;
 - пропанол-2;
 - пропанол-1;
 - изопропиловый спирт.
31. Формалином называется:
- 40%-ный раствор этанола в воде;
 - 40%-ный раствор метаналя в воде;
 - 75%-ный раствор метаналя в воде;
 - 100%-ный формальдегид.
32. Этаналь нельзя получить:
- дегидрированием этанола;
 - окислением этанола кислородом в присутствии катализатора;
 - взаимодействием этилена с водой;
 - взаимодействием ацетилена с водой.
33. Какое вещество является изомером 2-метилпропаналя?
- 1-бутанол;
 - бутаналь;
 - валериановый альдегид;
 - пропаналь.
34. Как называется альдегид ?
- 2-метил-3-
 - пропилбутаналь;
 - 2,3-диметилгексаналь;
 - 4,5-диметилгексаналь;
 - 2-метил-2-пропилбутаналь.



36. При взаимодействии альдегидов с водородом в присутствии катализатора при нагревании образуются:

- а) углеводороды;
- б) карбоновые кислоты;
- в) арены;
- г) спирты.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Вопросы имеют один правильный вариант ответа

1. Изомером пропановой кислоты является:
 - а) диэтиловый эфир;
 - б) пропилацетат;
 - в) бутаналь;
 - г) этилформиат;

2. Этановая и уксусная кислота являются:
 - а) гомологами;
 - б) структурными изомерами;
 - в) геометрическими изомерами;
 - г) одним и тем же веществом.

3. К классу предельных одноосновных карбоновых кислот относится:
 - а) глицин;
 - б) линолевая кислота;
 - в) стеариновая кислота;
 - г) олеиновая кислота.

4. При взаимодействии муравьиной кислоты с магнием образуются:
 - а) формиат магния и вода;
 - б) формиат магния и водород;
 - в) ацетат магния и вода;
 - г) ацетат магния и водород.

5. С уксусной кислотой взаимодействует:
 - а) хлорид калия;
 - б) гидросульфат калия;
 - в) гидрокарбонат калия;
 - г) нитрат калия.

6. Олеиновая кислота сочетает в себе свойства карбоновой кислоты и...
 - а) амина;
 - б) спирта;
 - в) альдегида;
 - г) алкена.

7. В отличие от уксусной, муравьиная кислота:
 - а) вступает в реакцию нейтрализации;
 - б) образует соли при реакции с основными оксидами;
 - в) вступает в реакцию "серебряного зеркала";
 - г) образует сложные эфиры со спиртами.

8. Кислотные свойства уксусной кислоты НЕ проявляются в реакции с:
- натрием;
 - гидроксидом натрия;
 - этанолом;
 - оксидом меди (II).
9. Вещества CH_3COOH и HCOOCH_3 являются:
- структурными изомерами;
 - геометрическими изомерами;
 - гомологами;
 - одним и тем же веществом.
10. Этановую кислоту можно классифицировать как:
- предельную одноосновную;
 - предельную двухосновную;
 - непредельную одноосновную;
 - непредельную двухосновную.
11. В порядке усиления кислотных свойств расположены кислоты:
- хлоруксусная–пальмитиновая–уксусная;
 - уксусная–пальмитиновая–хлоруксусная;
 - хлоруксусная–уксусная–пальмитиновая;
 - пальмитиновая–уксусная–хлоруксусная.
12. Для предельных карбоновых кислот НЕ характерны реакции:
- полимеризации;
 - горения;
 - со щелочными металлами;
 - с бромом.
13. Муравьиная кислота способна проявлять свойства:
- альдегида и спирта;
 - карбоновой кислоты и спирта;
 - карбоновой кислоты и альдегида;
 - карбоновой кислоты и алкена.
14. Уксусная кислота может реагировать с:
- карбонатом калия;
 - муравьиной кислотой;
 - серебром;
 - оксидом серы (IV).
15. Уксусная кислота НЕ реагирует с:
- карбонатом кальция;

- б) аммиачным раствором оксида серебра ;
- в) гидроксидом калия;
- г) аммиаком.

16. Для получения уксусной кислоты в одну стадию используют:

- а) гидролиз карбида кальция;
- б) гидратацию этилена;
- в) окисление формальдегида;
- г) окисление ацетальдегида.

17. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются:

- а) соли;
- б) алкоголяты;
- в) простые эфиры;
- г) сложные эфиры.

18. Формулой $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ можно выразить строение веществ, принадлежащих к классу:

- а) спиртов;
- б) карбоновых кислот;
- в) альдегидов;
- г) кетонов.

19. Самую высокую степень диссоциации имеет вещество, формула которого:

- а) $\text{CH}_3\text{—COOH}$
- б) $\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$
- в) $\text{F—CH}_2\text{—COOH}$
- г) $\text{CF}_3\text{—COOH}$

20. Жидкое мыло имеет формулу:

- а) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$;
- б) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$;
- в) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$;
- г) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

21. В порядке усиления кислотных свойств расположены кислоты:

- а) стеариновая – уксусная – трихлоруксусная;
- б) уксусная – стеариновая – трихлоруксусная;
- в) трихлоруксусная – уксусная – стеариновая;
- г) стеариновая – трихлоруксусная – уксусная.

22. Жидкие растительные масла НЕ вступают в реакцию с:

- а) водородом;

- б) раствором перманганата калия;
- в) глицерином;
- г) раствором гидроксида натрия.

23. При кислотном гидролизе этилацетата образуются:

- а) этанол и муравьиная кислота;
- б) этанол и уксусная кислота;
- в) метанол и муравьиная кислота;
- г) метанол и уксусная кислота.

24. Формиат калия НЕ получится при действии на муравьиную кислоту:

- а) гидроксида калия;
- б) карбоната калия;
- в) сульфата калия;
- г) калия.

25. Твёрдые жиры можно получить из жидких масел:

- а) гидролизом;
- б) взаимодействием с кислородом;
- в) гидратацией;
- г) гидрированием.

26. В порядке усиления кислотных свойств расположены кислоты:

- а) уксусная – трихлоруксусная – муравьиная;
- б) муравьиная – уксусная – трихлоруксусная;
- в) трихлоруксусная – уксусная – муравьиная;
- г) трихлоруксусная – муравьиная – уксусная.

27. Уксусная кислота НЕ реагирует с:

- а) пропанолом;
- б) магнием;
- в) хлоридом натрия;
- г) карбонатом калия.

28. В цепи превращений: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{X}_1$
 $\text{X}_1 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \longrightarrow \text{X}_2$,

веществами X_1 и X_2 являются соответственно:

- а) CO_2 и H_2CO_3 ;
- б) CH_3COONa и CH_3COOH ;
- в) CH_3COONa и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- г) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

29. С гидрокарбонатом натрия реагирует каждое из веществ:

- а) HCOOH и CH_3COOH ;
- б) CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

- в) C_2H_5OH и C_6H_5OH ;
- г) C_6H_5OH и CH_2OH-CH_2OH .

30. Муравьиная кислота реагирует с:

- а) хлоридом натрия;
- б) аммиачным раствором оксида серебра;
- в) медью;
- г) гексаном.

31. Ацетат натрия НЕ получится при действии на уксусную кислоту:

- а) натрия;
- б) гидроксида натрия;
- в) хлорида натрия;
- г) карбоната натрия.

32. Для муравьиной кислоты НЕ характерна реакция:

- а) этерификации;
- б) «серебряного зеркала»;
- в) гидратации;
- г) нейтрализации.

33. Уксусная кислота реагирует с:

- а) хлором;
- б) водородом;
- в) медью;
- г) хлоридом натрия.

34. К карбоновым кислотам относится вещество, формула которого:

- а) CH_3COOH ;
- б) CH_3CONH_2 ;
- в) CH_3-O-CH_3 ;
- г) CH_3COOCH_3 .

35. Водородная связь образуется между молекулами:

- а) альдегидов;
- б) карбоновых кислот;
- в) сложных эфиров;
- г) жиров.

36. В природных жирах не содержится остаток кислоты:

- а) муравьиной;
- б) масляной;
- в) олеиновой;
- г) пальмитиновой.

37. Гомологом муравьиной кислоты является:

- а) щавелевая кислота;
- б) олеиновая кислота;
- в) бензойная кислота;
- г) стеариновая кислота.

38. С помощью какой реакции нельзя получить карбоновую кислоту:

- а) окисление альдегида;
- б) гидролиз сложного эфира;
- в) восстановление альдегида;
- г) окисление алкана.

39. С уксусной кислотой реагируют: гидроксид железа (III), пропанол-1, цинк, хлор (в присутствии катализатора), карбонат натрия, формальдегид (указать количество веществ):

- а) три;
- б) четыре;
- в) пять;
- г) шесть.

40. Мыло представляет собой:

- а) натриевую соль высшей карбоновой кислоты;
- б) сложный эфир глицерина;
- в) сложный эфир высшей карбоновой кислоты;
- г) смесь высших карбоновых кислот.

41. Жидкие жиры отличаются от твердых тем, что в их составе содержатся:

- а) свободные гидроксильные группы;
- б) остатки ароматических карбоновых кислот;
- в) сложные эфиры высших карбоновых кислот и этиленгликоля;
- г) остатки непредельных карбоновых кислот.

42. Сложные эфиры получают реакцией:

- а) гидратации;
- б) этерификации;
- в) полимеризации;
- г) омыления.

43. С пропановой кислотой НЕ реагируют: цинк, соляная кислота, метаналь, метанол, гидроксид натрия, хлорид алюминия (указать количество веществ):

- а) три;
- б) два;
- в) четыре;
- г) пять.

44. В основе получения маргарина лежит реакция:

- а) гидролиза жиров;
- б) этерификации;
- в) омыления жиров;
- г) гидрирования жидких жиров.

45. В отличие от других монокарбоновых кислот предельного ряда муравьиная кислота:

- а) реагирует с натрием;
- б) жидкость при обычных условиях;
- в) легко окисляется;
- г) имеет межмолекулярную водородную связь.

46. При растворении в воде 1 моль уксусного ангидрида образуется:

- а) 2 моль этанола;
- б) 2 моль этанола;
- в) 2 моль уксусной кислоты;
- г) 1 моль метилацетата.

47. С какими веществами реагирует муравьиная кислота?

- а) хлорид меди (II);
- б) сульфат натрия;
- в) гидрокарбонат калия;
- г) хлорметан.

48. В отличие от стеариновой кислоты олеиновая кислота:

- а) высшая карбоновая кислота;
- б) растворима в воде;
- в) обесцвечивает бромную воду;
- г) реагирует со щелочами.

49. Какие вещества реагируют с водородом?

- а) линолевая кислота;
- б) этанол;
- в) пропановая кислота;
- г) пропан.

50. Какая реакция лежит в основе получения сложных эфиров?

- а) нейтрализации;
- б) полимеризации;
- в) этерификации;
- г) гидрирования.

51. Какая кислота получается при окислении изобутилового спирта:

- а) бутановая;
- б) масляная;

- в) валериановая;
- г) 2-метилпропановая.

52. Уксусную кислоту нельзя получить:

- а) окислением ацетальдегида;
- б) восстановлением этанала;
- в) гидрированием этанала;
- г) окислением метана.

53. Гомологи уксусной кислоты являются электролитами:

- а) слабыми;
- б) сильными;
- в) амфотерными;
- г) все предыдущие ответы неверны.

54. Функциональной группой карбоновых кислот является:

- а) гидроксогруппа;
- б) карбонильная группа;
- в) карбоксильная группа;
- г) аминогруппа.

АМИНЫ

Вопросы имеют один правильный вариант ответа

1. Формула вещества, относящегося к аминам:
 - а) $C_2H_5 - NO_2$;
 - б) $C_6H_5 - NH_2$;
 - в) $C_6H_5 - CH_3$;
 - г) $C_6H_5 - OH$.
2. В водном растворе метиламина среда раствора:
 - а) кислая;
 - б) нейтральная;
 - в) щелочная;
 - г) слабокислая;
3. Более сильные основные свойства проявляет:
 - а) анилин;
 - б) аммиак;
 - в) диметиламин;
 - г) метиламин.
4. Этиламин НЕ взаимодействует с веществом, формула которого
 - а) HCl ;
 - б) CH_3Br ;
 - в) H_2 ;
 - г) H_2O .
5. Амины получают в результате:
 - а) нитрования алканов;
 - б) окисления альдегидов;
 - в) восстановления нитросоединений;
 - г) взаимодействия карбоновых кислот с аммиаком.
6. К аминам относится соединение, формула которого:
 - а) $C_2H_5NO_2$;
 - б) C_2H_5CN ;
 - в) $C_2H_5ONO_2$;
 - г) $(C_2H_5)_2NH$.
7. Метиламин взаимодействует с:
 - а) толуолом;
 - б) серной кислотой;
 - в) гидроксидом натрия;
 - г) оксидом алюминия.

8. Водные растворы аминов окрасятся фенолфталеином в цвет:
- а) малиновый;
 - б) желтый;
 - в) фиолетовый;
 - г) оранжевый.
9. Более слабым основанием, чем аммиак, является
- а) этиламин;
 - б) диметиламин;
 - в) диэтиламин;
 - г) дифениламин.
10. Анилин образуется при:
- а) восстановлении нитробензола;
 - б) нитровании бензола;
 - в) окислении нитробензола;
 - г) дегидрировании нитроциклогексана.
11. При замещении водорода в аммиаке на органические радикалы получают:
- а) амины;
 - б) амиды;
 - в) азиды;
 - г) нитраты.
12. К ароматическим аминам относится:
- а) метиламин;
 - б) бутиламин;
 - в) триэтиламин;
 - г) дифениламин.
13. К первичным аминам НЕ относится:
- а) изопропиламин;
 - б) бутиламин;
 - в) метилэтиламин;
 - г) анилин.
14. Вещество, относящееся к аминам, имеет формулу:
- а) $C_6H_5-NO_2$;
 - б) $C_6H_5-NH_2$;
 - в) $C_6H_5-CH_3$;
 - г) C_6H_5-OH .
15. К аминам относится
- а) $C_2H_5NO_2$;
 - б) C_2H_5CN ;

- в) $C_2H_5ONO_2$;
- г) $(C_2H_5)_2NH$.

16. Вещество $CH_3-NH-CH(CH_3)_2$ относится к ряду:

- а) амидов;
- б) ароматических аминов;
- в) алифатических аминов;
- г) нитросоединений.

17. Вещество, формула которого имеет вид $C_6H_5-N(CH_3)_2$, называется

- а) анилином;
- б) диметилфениламинол;
- в) диметилфенолом;
- г) диметилнитробензолом.

18. Метиламин можно получить по реакции

- а) окисления нитрометана;
- б) хлорметана с аммиаком;
- в) хлорида метиламмония с гидроксидом натрия;
- г) метанола с концентрированной азотной кислотой.

19. Амины получают в результате:

- а) нитрования алканов;
- б) окисления альдегидов;
- в) восстановления нитросоединений;
- г) взаимодействия карбоновых кислот с аммиаком.

20. Анилин образуется при:

- а) восстановлении нитробензола;
- б) окислении нитробензола;
- в) дегидрировании нитроциклогексана;
- г) нитровании бензола.

21. Водные растворы аминов окрасятся фенолфталеином в цвет:

- а) малиновый;
- б) желтый;
- в) фиолетовый;
- г) оранжевый.

22. В водном растворе метиламина среда раствора:

- а) кислая;
- б) щелочная;
- в) нейтральная;
- г) слабокислая.

23. Ароматические амины проявляют:

- а) слабые кислотные свойства;
- б) сильные кислотные свойства;
- в) слабые основные свойства;
- г) амфотерные свойства.

Тест «Аминокислоты. Белки»

1 Химическая природа белков:

- а) низкомолекулярные органические соединения;
- б) высокомолекулярные органические соединения;
- в) сложные неорганические соединения.

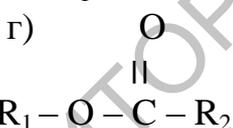
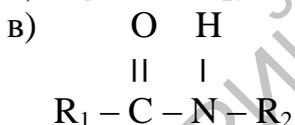
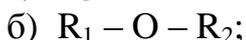
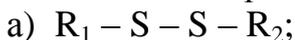
2 Аминокислоты, входящие в состав живых организмов, представляют собой преимущественно:

- а) α - аминокислоты;
- б) β - аминокислоты;
- в) γ - аминокислоты.

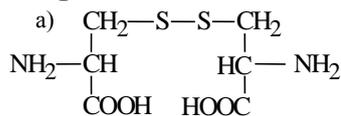
3 Для обнаружения содержащегося в остатках аминокислот бензольного кольца используют:

- а) нингидриновую реакцию;
- б) биуретовую реакцию;
- в) ксантопротеиновую реакцию;
- г) реакцию с уксуснокислым свинцом.

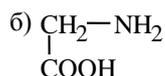
4 Пептидная связь присутствует в формуле:



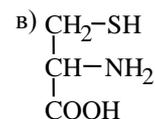
5 Указать среди приведенных аминокислот моноаминомонокарбоновые:



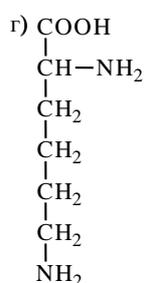
Цистин



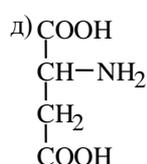
Гликокол
(Глицин)



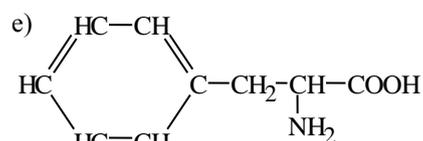
Цистеин



Лизин



Аспарагиновая
кислота



Фенилаланин

6 Причиной возникновения вторичной структуры белковой молекулы является:

- а) наличие в белковой молекуле пространственно организованных полипептидных субъединиц;
- б) образование многократно повторяющихся пептидных связей;
- в) наличие в полипептидной цепи функциональных групп, взаимодействие между которыми приводит к пространственному упорядочению положения отдельных звеньев за счет образования водородных связей;
- г) наличие взаимодействий (преимущественно слабых связей), закрепляющих определенную пространственную укладку всей белковой молекулы и тем самым определяющих ее форму (глобулярную или фибриллярную).

7 На каком уровне организации белковой молекулы действует механизм регуляции ее биологической активности:

- а) на уровне первичной структуры;
- б) на уровне вторичной структуры;
- в) на уровне третичной структуры;
- г) на уровне четвертичной структуры;
- д) на уровне вторичной и третичной структур;
- е) на уровне третичной и четвертичной структур;

8 Какими из перечисленных физико-химических свойств обладают белки?

- а) в воде дают коллоидные растворы;
- б) не способны давать в воде коллоидные растворы;
- в) под действием органических и концентрированных неорганических кислот, солей тяжелых металлов, органических растворителей (например, ацетон) осаждаются из растворов;
- г) осаждаются в разбавленных растворах нейтральных солей;
- д) молекулы белка способны передвигаться в электрическом поле;
- е) молекулы белка не способны передвигаться в электрическом поле.

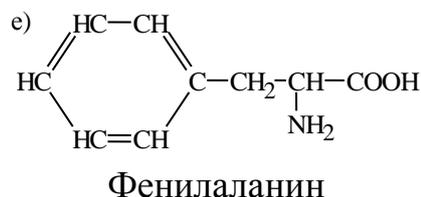
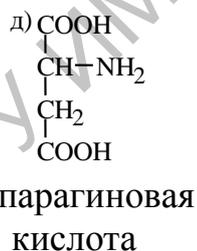
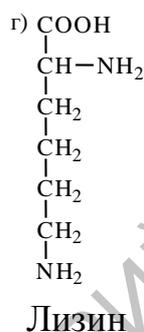
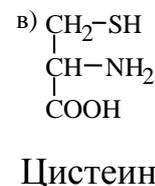
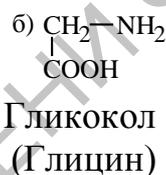
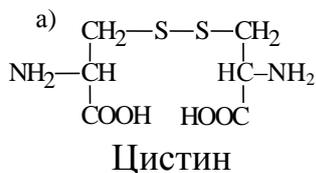
9 В основу классификации простых белков положена:

- а) их растворимость в воде и солевых растворах;
- б) структура белковой молекулы;
- в) молекулярная масса;
- г) наличие в составе молекулы каких либо других соединений небелковой природы.

10 Мономерами простых белков являются:

- а) нуклеиновые кислоты;
- б) моносахариды;
- в) карбоновые кислоты;
- г) жирные кислоты;
- д) аминокислоты;
- е) неопределенные углеводороды.

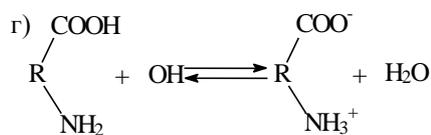
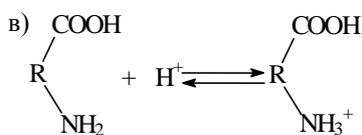
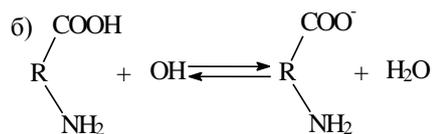
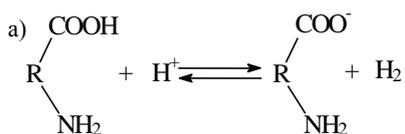
11 Указать среди приведенных аминокислот диаминомонокарбоновую:



12 Причиной возникновения первичной структуры белковой молекулы является:

- а) наличие в белковой молекуле пространственно организованных полипептидных субъединиц;
- б) образование многократно повторяющихся пептидных связей;
- в) наличие в полипептидной цепи функциональных групп, взаимодействие между которыми приводит к пространственному упорядочению положения отдельных звеньев за счет образования водородных связей;
- г) наличие взаимодействий (преимущественно слабых связей), закрепляющих определенную пространственную укладку всей белковой молекулы и тем самым определяющих ее форму (глобулярную или фибриллярную).

13 Какая из предложенных схем диссоциации в боковых радикалах аминокислотных остатков белков в щелочной среде является правильной?



14 К протеидам относятся:

- а) простые белки;
- б) белки, состоящие из простого белка и связанного с ним другого соединения небелковой природы;
- в) белки, в состав которых входят простой белок и углеводы;
- г) растворимые в спирте белки.

15 Простетической группой хромопротеидов являются:

- а) углеводы;
- б) нуклеиновые кислоты;
- в) окрашенные соединения небелковой природы;
- г) простой белок.

Тест по теме "Липиды"

- Для растительных жиров не характерна реакция
 - окисления
 - гидролиза
 - гидрирования
 - этерификации
- К мылам относится вещество, формула которого
 - $C_{15}H_{31}COOH$
 - $C_{15}H_{31}COOK$
 - CH_3COOK
 - $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$
 - C_6H_5COONa
- Нейтральные жиры относятся к классу
 - простых эфиров
 - многоатомных спиртов
 - карбоновых кислот
 - предельных спиртов
 - сложных эфиров
- Молекулы жиров состоят из остатков
 - глицерина и высших двухосновных кислот
 - глицерина и высших непредельных одноосновных кислот
 - глицерина и высших одноосновных карбоновых кислот
 - этиленгликоля и двухосновных кислот
 - одноатомных спиртов и высших карбоновых кислот
 - глицерина и высших предельных одноосновных кислот
- Какой процесс называют омылением жира?
 - гидролиз жира в присутствии кислоты
 - гидролиз жира в присутствии щелочи
 - использование мыла при переработке жира
 - получение глицерина из жира с помощью мыла
 - получение жирных кислот из жира с помощью мыла
- Реакция каталитического гидрирования жиров применяется в
 - промышленности для получения
 - карбоновых кислот
 - мыла
 - маргарина
 - глицерина

7. Масла способны к реакциям

- а) галогенирования
- б) окисления
- в) гидрирования
- г) этерификации
- д) гидролиза
- е) полимеризации

8. К незаменимым жирным кислотам относятся:

- а) Масляная и пальмитиновая
- б) Масляная и олеиновая
- в) Линолевая и линоленовая
- г) Линолевая и стеариновая

9. Основными структурными соединениями, входящими в состав липидов, являются:

- а) Остатки углеводов
- б) Остатки жирных кислот
- в) Остатки ароматических соединений
- г) Остатки минеральных кислот

10. Многоатомный спирт, входящий в состав природных жиров, называется:

- а) Глицерин
- б) Сорбит
- в) Пропандиол-1,2
- г) Этиленгликоль

11. Какова химическая природа нейтральных жиров:

- а) триацилглицеролы;
- б) диацилглицеролы;
- в) фосфоглицериды;
- г) смешанные триацилглицеролы;
- д) сфинголипиды

12. Какие функции выполняют липиды:

- а) являются структурными компонентами биомембран;
- б) служат формой, в которой запасается метаболическое топливо;
- в) служат формой транспортировки топлива;
- г) несут генетическую информацию;
- д) выполняют защитную функцию;

13. Какие свойства характерны для жирных кислот, входящих в состав липидов высших растений и животных:

- а) наличие четного числа атомов углерода;
- б) преобладание ненасыщенных жирных кислот;
- в) более низкая тем-ра плавления ненасыщенных жирных кислот;
- г) наличие альдегидных или кетонных групп;
- д) оптическая плотность.

14. Какой процесс называется омылением жиров:

- а) ферментативный гидролиз;
- б) щелочной гидролиз;
- в) гидрогенизация;
- г) реакция с ацетатом свинца;
- д) эмульгирование жиров.

15. Какой из указанных показателей дает возможность определить содержание свободных жирных кислот в нейтральных жирах:

- а) число омыления;
- б) йодное число;
- в) кислотное число;
- г) эфирное число.

16. Какие компоненты клетки содержат фосфолипиды:

- а) миелиновые оболочки клеток спинного мозга;
- б) гиалоплазма клеток;
- в) рибосомы
- г) липопротеидный комплекс мембран.

17. Установите соответствие между названием кислоты и числом двойных углерод-углеродных связей в её молекуле:

линоленовая	Выбрать...	0	1	2	3	4	5
линолевая	Выбрать...	0	1	2	3	4	5
олеиновая	Выбрать...	0	1	2	3	4	5
арахидоновая	Выбрать...	0	1	2	3	4	5

Тест по теме: «Нуклеиновые кислоты»

1. В составе нуклеотидов присутствуют:

- 1) Азотистое основание, глюкоза, фосфорная кислота.
- 2) Ароматический амин, пентоза, фосфорная кислота.
- 3) Азотистое основание, пентоза, фосфорная кислота.
- 4) Азотистое основание, пентоза, молочная кислота.

2. Нуклеиновыми кислотами называются биополимеры, структурными единицами которых являются:

- 1) мононуклеотиды, связаны между собой фосфодиэфирными связями
- 2) мононуклеотиды, связаны между собой гликозидными связями
- 3) мононуклеотиды, связаны между собой ангидридными связями
- 4) мононуклеотиды, связаны между собой водородными связями

3. Фосфодиэфирная связь возникает между остатками:

- 1) азотистого основания и фосфорной кислоты
- 2) пентозы и азотистого основания
- 3) пентоз
- 4) азотистых оснований

4. Тип связи между мононуклеотидами в молекуле ДНК:

- 1) 1' - 2' фосфодиэфирный
- 2) 3' - 5' фосфодиэфирный
- 3) 2' - 5' фосфодиэфирный
- 4) 4' - 5' фосфодиэфирный

5. Азотистые основания в гидролизате нуклеиновых кислот можно определить при помощи:

- 1) реактива Драгендорфа
- 2) реактива Фелинга
- 3) молибденового реактива
- 4) реактива Толенса

6. Фосфорную кислоту в гидролизате нуклеиновых кислот можно определить при помощи:

- 1) реактива Драгендорфа
- 2) реактива Фелинга
- 3) молибденового реактива
- 4) реактива Толенса

7. В нуклеозидах тип связи между азотистым основанием и углеводом:

- 1) N - гликозидный
- 2) O - гликозидный
- 3) сложноэфирный
- 4) амидный

8. К нуклеозидам относятся:

- 1) тимидин
- 2) аденин
- 3) тимозин
- 4) ТМФ

9. Мононуклеотиды - это:

- 1) фосфаты нуклеотидов
- 2) фосфаты углеводов
- 3) фосфаты нуклеозидов
- 4) фосфаты триглицеридов

10. В состав АТФ входят остатки:

- 1) аденина, рибозы, двух молекул фосфатной кислоты
- 2) аденина, рибозы, одной молекулы фосфатной кислоты
- 3) аденина, рибозы, трех молекул фосфатной кислоты
- 4) аденина, рибозы, трех молекул сульфатной кислоты

11. В молекуле АТФ энергия запасается в:

- 1) сложноэфирных связях
- 2) ангидридных связях
- 3) гликозидных связях
- 4) водородных связях

12. Между остатками пентозы и фосфатной кислоты в нуклеотиде возникает связь:

- 1) сложноэфирная
- 2) ангидридная
- 3) пептидная
- 4) фосфодиэфирная

13. В состав РНК входят остатки таких азотистых оснований:

- 1) А, Г, Ц, У
- 2) А, Г, Т, У
- 3) А, Г, Ц, Т
- 4) А, Г, Т, Р

14. Комплементарными азотистыми основаниями в молекуле ДНК являются:

- 1) А - Г
- 2) У - Ц

- 3) А - Т
- 4) Г - У

15. Между комплементарными азотистыми основаниями А и Т возникают водородные связи в количестве:

- 1) 1
- 2) 2
- 3) 3
- 4) 4

16. Вторичная структура ДНК стабилизируется связями:

- 1) сложноэфирными
- 2) фосфодиэфирными
- 3) водородными
- 4) дисульфидными

17. Молекулы ДНК имеют:

- 1) амфотерную структуру
- 2) жидкостно - кристаллическую структуру
- 3) структуру разреженного газа
- 4) мозаичную структуру

18. За перенос аминокислот в рибосому отвечает :

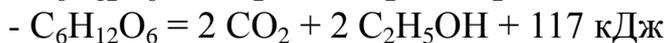
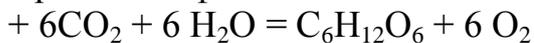
- 1) р-РНК (рибосомальная)
- 2) и-РНК (информационная)
- 3) м-РНК (матричная)
- 4) т-РНК (транспортная)

19. Основаниями, входящими в состав ДНК, которые образуют комплементарную пару, являются:

- 1) Гуанин и цитозин
- 2) Урацил и цитозин
- 3) Гуанин и тимин
- 4) Аденин и урацил

Тест по теме: «Нуклеиновые кислоты», «Фотосинтез»

1. Уравнение фотосинтеза



2. Фотосинтез – это процесс
 - окислительный
 - восстановительный
 - + окислительно-восстановительный
 - гидролитический
3. Фотосинтез протекает в
 - митохондриях
 - + хлоропластах
 - рибосомах
 - лейкопластах
4. В ходе фотосинтеза кислород образуется в
 - + световой фазе
 - фазе карбоксилирования
 - фазе регенерации
 - фазе восстановления
5. В процессе фотосинтеза углеводы синтезируются
 - при фотолизе воды
 - в ходе синтетического фосфорилирования
 - + в темновой фазе (цикле Кальвина)
 - при поглощении хлорофиллом квантов света
6. Роль хлорофилла в фотосинтезе
 - участвует в синтезе органических веществ
 - является переносчиком кислорода
 - + выполняет фотохимическую работу, превращая электромагнитную энергию света в химическую
 - способствует усвоению CO_2
7. Значение фотосинтеза
 - предотвращает накопление озона в атмосфере
 - обогащает планету CO_2
 - + вовлекает углерод планеты в круговорот
 - + продукты фотосинтеза составляют энергетическую основу жизни
8. Продукты циклического фосфорилирования
 - НАДФН+ H^+ , АТФ
 - АТФ, ФАДН₂
 - H_2O , O_2
 - + АТФ
9. Роль реакционного центра в фотосистемах I выполняет форма хлорофилла
 - P_{680}

- P₆₆₀
- + P₇₀₀
- P₇₃₀

10. Условия, при котором увеличение концентрации CO₂ в воздухе сопровождается повышением интенсивности фотосинтеза

- при повышенной температуре
- при усиленной освещенности и повышенной температуре
- + при высокой интенсивности света
- при низкой интенсивности света

11. В хлоропластах пигменты содержатся в

- строме
- + гранах
- строме и гранах
- во внешней мембране

12. Химическая природа хлорофилла

- органическая кислота
- многоатомный спирт
- + сложный эфир
- полисахарид

13. Хлорофилл поглощает лучи

- длинноволновые темно-красные
- + красные
- + сине-фиолетовые
- зеленые

14. Каротиноиды поглощают лучи

- + синие
- зеленые
- оранжевые
- красные

15. Газ, выделяемый в атмосферу растениями при фотосинтезе

- углекислый газ
- + кислород
- озон
- аммиак

16. Газ, поглощаемый растениями из атмосферы при фотосинтезе

- + углекислый газ
- кислород
- озон

- аммиак
17. Вещества, образуемые первыми в процессе фотосинтеза
- белки
 - аминокислоты
 - + углеводы
 - липиды
18. Путь C_3 фотосинтеза (темновая фаза) называется
- цикл Кребса
 - пентозофосфатный цикл
 - глиоксилатный цикл
 - + цикл Кальвина
19. Фаза фотосинтеза
- темновая, нейтральная
 - темновая, смешанная
 - световая, переходная
 - + световая, темновая
20. Практически не используются в фотосинтезе лучи
- красные
 - синие
 - фиолетовые
 - + зеленые
21. В центре молекулы хлорофилла находится
- + магний
 - калий
 - кальций
 - цинк
22. Роль реакционного центра в фотосистемах I и II выполняют
- + хлорофилл a
 - антоцианы
 - каротин
 - ксантофилл
23. Синтез АТФ при фотосинтезе осуществляется
- + в ходе фотосинтетического фосфорилирования
 - при фотолизе воды
 - в темновой фазе фотосинтеза
 - в фазе карбоксилирования
24. В какой части хлоропласта протекает темновая фаза фотосинтеза

- в гранах
- + в строме
- во внутренней мембране
- во внешней мембране

25. Продукты световой фазы фотосинтеза

- O_2 , АТФ
- АТФ, CO_2 , НАДФН+ H^+
- + АТФ, O_2 , НАДФН+ H^+
- CO_2 , АТФ

Установа адукацыі «Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт»

ЗАЦВЯРДЖАЮ

Прарэктар БДТУ па вучэбнай рабоце

_____ **С. А. КАСПЯРОВІЧ**
« _____ » _____ 201__ г.

Рэгістрацыйны № УД- _____ /р.

**АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ З АСНОВАМІ БІАХІМІІ
РАСЛІН**

**Вучэбная праграма установы вышэйшай адукацыі па вучэбнай
дысцыпліне для спецыяльнасцей:
1-75 01 01 «Лясная гаспадарка»
1- 75 02 01 «Садова-паркавае будаўніцтва»**

Факультэт Лесагаспадарчы

Кафедра арганічнай хіміі

Курс – 1

Семестр – 2

Спец. 1-75 01 01

«Лясная гаспадарка»

Лекцый – 34 гадз

Практычныя заняткі – няма

Лабараторныя заняткі – 34 гадз

Залік – няма

Экзамен – 2 семестр

Усяго аўдыторных – 64 гадз

Усяго па дысцыпліне – 176 гадз

Спец. 1- 75 02 01

«Садова-паркавае будаўніцтва»

Лекцый – 34 гадз

Практычныя заняткі – няма

Лабараторныя заняткі – 34 гадз

Залік – няма

Экзамен – 2 семестр

Усяго аўдыторных – 64 гадз

Усяго па дысцыпліне – 156 гадз

Форма атрымання вышэйшай адукацыі па дысцыпліне – дзённая

Складальнік: В. Я. Толкач, кандыдат тэхнічных навук, дацэнт

2013 г.

ТЛУМАЧАЛЬНАЯ ЗАПІСКА

1.1. Мэта, задачы і месца курса ў падрыхтоўцы спецыяліста

Арганічная хімія належыць да ліку фундаментальных дысцыплін, і сумесна з агульнай хіміяй, фізікай, матэматыкай, біялогіяй складае аснову ведаў аб матэрыяльным свеце.

Біяхімія – гэта арганічная хімія, што вывучае біялагічна значныя рэчывы, якія зазнаюць ператварэнні ў жывой прыродзе. З’яўляючыся “малекулярным інструментам” пры разнастайных даследаваннях кампанентаў клеткі яна накіравана на вывучэнне і разуменне функцыянавання жывых аб’ектаў.

Біяхімія раслін – гэта навука, якая вывучае склад, будову, уласцівасці кампанентаў расліннай тканкі і абмен рэчываў у працэсе жыццядзейнасці з мэтай пазнання хімічных асноў жыцця раслін. Гэта значыць, што веданне асноў біяхіміі павінна стаць неад’емнай часткай прыродазнаўчанавуковай адукацыі спецыялістаў лясной гаспадаркі, якія маюць справу з раслінным светам.

Мэта выкладання дысцыпліны “Арганічная хімія з асновамі біяхіміі раслін” – даць асновы ведаў арганічнай хіміі, падвесці студэнтаў да разумення біяхімічных працэсаў, што дазволіць засвоіць біялагічныя дысцыпліны, у першую чаргу фізіялогію раслін, дзе разглядаюцца ператварэнні арганічных рэчываў у працэсе жыўлення, дыхання, росту і біясінтэзу кампанентаў, а таксама генетыку і селекцыю, экалогію і глебазнаўства, падсочку леса, лясное таваразнаўства.

Звычайна біяхімію вывучаюць пасля засваення курса арганічнай хіміі. Аднак у навучальных планах падрыхтоўкі лесагаспадарчых спецыяльнасцяў такая дысцыпліна не прадугледжана. Таму ў прапанаваным курсе лекцый засваенне элементаў біяхіміі раслін мяркуецца паралельна з засваеннем арганічнай хіміі. Выкладанне лекцыйнага матэрыялу і лабараторны практыкум строга падпарадкавана пастаўленай мэце.

Задача дысцыпліны – на аснове вывучэння класічнай канцэпцыі арганічнай хіміі аб заканамернасцях структуры арганічных малекул і іх хімічных уласцівасцяў (базавых ведаў) развіць абстрактнае, лагічнае мышленне, якое паспрыяе засваенню фізічных, хімічных і біялагічных уласцівасцяў прыродных біялагічна актыўных рэчываў раслін, якія характарызуюцца новымі рысамі – функцыямі. Для рэалізацыі гэтай задачы вучэбная праграма прадугледжвае падзел курса на дзве складовыя: базавая складовая (раздз. 1-3) і спецыяльныя раздзелы (раздз. 4-9).

1.2. Патрабаванні да узроўня асваення вучэбнай дысцыпліны

Адукацыйнымі стандартамі вышэйшай адукацыі прадугледжана, што спецыяліст, які засвоіў курс «Арганічная хімія з асновамі біяхіміі раслін»:

павінен ведаць: галоўныя класы і наменклатуру арганічных рэчываў, іх уласцівасці на аснове тэарэтычных уяўленняў аб хімічнай будове і механізмаў рэакцый; метады атрымання і прыродныя крыніцы арганічных

рэчываў; знаходжанне ў прыродзе галоўных кампанентаў расліннай тканкі і біялагічна актыўных рэчываў, якія выкарыстоўваюцца ў лясной гаспадарцы; мець дакладныя ўяўленні аб хімічнай будове і ўласцівасцях асноўных кампанентаў расліннай тканкі (вугляводаў, амінакіслот, бялкоў, ліпідаў, нуклеінавых кіслот); мець уяўленні аб сутнасці біяхімічных працэсаў, што адбываюцца ў вышэйшых раслінах;

павінен умець: класіфікаваць арганічныя рэчывы, дакладна вызначаць будову таго або іншага рэчыва адпаведна з яго назвай па наменклатурам, якія выкарыстоўвае сучасная арганічная хімія; усталёўваць сувязь паміж структурай і фізіка-хімічнымі ўласцівасцямі арганічнага рэчыва; дыферэнцыраваць арганічныя рэчывы ў залежнасці іх функцый у жывой клетцы і ўплыву на навакольнае асяроддзе; праводзіць прагноз уласцівасцяў арганічных злучэнняў, якія выкарыстоўваюцца ў якасці сродкаў аховы леса і сродкаў сельскагаспадарчай хіміі; выкарыстаць атрыманыя веды пры вывучэнні біялагічных дысцыплін; правільна выкарыстоўваць арганічныя рэчывы ў якасці стымулятараў росту і сродкаў аховы раслін; вырашаць экалагічныя і іншыя інжынерныя задачы лясной гаспадаркі;

павінен валодаць: асноўнымі прыёмамі правядзення хімічных рэакцый з арганічнымі рэчывамі; метадамі якаснага выяўлення функцыянальных груп асноўных класаў арганічных злучэнняў; метадыкай складання плану эксперыменту па ідэнтыфікацыі невядомага арганічнага рэчыва.

Лабараторныя практыкумы пабудаваны ў выглядзе аналітычных задач па раздзелах лекцыйнага курса: 1) вуглевадароды і галагенавытворныя; 2) функцыянальныя вытворныя вуглевадародаў; 3) вугляводы; 4) аміны, амінакіслоты і бялкі. Па кожнай рабоце студэнт атрымлівае строга індывідуальнае заданне з ідэнтыфікацыяй невядомага рэчыва. Для вырашэння гэтай задачы студэнт павінен вывучыць і эксперыментальна даследаваць фізічныя і хімічныя ўласцівасці рэчываў, абавязваючыся на тэарэтычны матэрыял лекцый і падручніка. Форма лабараторнага журнала патрабуе ад студэнта запісаў высновы да кожнага этапу доследу. Тым самым дасягаецца знаёмства з элементамі навуковага даследавання, індывідуалізацыя навучання, набыццё студэнтамі трывалых ведаў, навыкаў самастойнай працы.

Усе віды дзейнасці студэнта: кантрольныя працы, прэміяльныя задачы, індывідуальныя хатнія заданні [4, 5], эксперыментальная работа, яе вынікі, вусная абарона лабараторных работ – ацэньваюцца па *модульна-рэйтывавай сістэме* і ўключаюцца ў агульную экзаменацыйную адзнаку.

1.3. Пералік дысцыплін засваенне якіх неабходна студэнтам для вывучэння дадзенай дысцыпліны

1. Агульная і неарганічная хімія
2. Вышэйшая матэматыка
3. Экалогія з асновамі метэаралогіі

1.4 Структура зместу вучэбнай дысцыпліны.

Агульнаадукацыйны стандарт для спецыяльнасці **1-75 01 01 – Лясная гаспадарка (ЛГ)** прадугледжвае для вывучэння арганічнай хіміі з асновамі біяхіміі раслін усяго 68 гадз аўдыторных заняткаў на працягу 2 семестра. Размярканне гадзін па відах заняткаў: лекцый - 34, лабараторных заняткаў - 34; самастойная работа – 108 гадзін.

Агульнаадукацыйны стандарт для спецыяльнасці **1- 75 02 01 – Садова-паркавае будаўніцтва (СПБ)** прадугледжвае для вывучэння арганічнай хіміі з асновамі біяхіміі раслін усяго 68 гадз аўдыторных заняткаў на працягу 2 семестра. Размярканне гадзін па відах заняткаў: лекцый - 34, лабараторных заняткаў - 34; самастойная работа – 88 гадзін.

Змест курса разбіты на 9 раздзелаў, якія ўтрымліваюць 26 тэм.

Выпіска з вучэбнага плану дзённага аддзялення

Факультэт	спецыяльнасць	Залік	Экзамен	Усяго	ЛК	ПЗ	ЛЗ	Семестр	Усяго аўдыторных гадзін
ЛГ	ЛГ	-	2	176	34	-	34	2	68
	СПБ	-	2	156	34	-	34	2	68

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
ГГУ им. Ф. Скорины

_____ И.В. Семченко
(подпись)

(дата утверждения)

Регистрационный № УД-_____/р.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ

Учебная программа учреждения высшего образования
по учебной дисциплине для специальности
1-75 01 01 «Лесное хозяйство»

2019

Учебная программа составлена на основе типовой программы рег. № TD-K342/тип. от 04.02.2015, учебных планов УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство», регистрационные номера К 75-01-18; К 75-01-18-3Ф; К 75-02-18-3Ф от 17.07.2018.

СОСТАВИТЕЛЬ:

Е.В. Воробьева – доцент кафедры химии УО «ГГУ им.Ф.Скорины», кандидат химических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой химии УО «ГГУ им. Ф. Скорины»
(протокол № 10 от 03.05.2019 г.)

Научно-методическим советом УО «ГГУ имени Ф. Скорины»
(протокол № 8 от 17.05.2019)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Органическая химия относится к числу фундаментальных дисциплин и вместе с общей химией, физикой, математикой, биологией формирует основу знаний о материальном мире и является дисциплиной государственного компонента модуля «Естественно-научные дисциплины».

Биохимия – это органическая химия, изучающая биологически важные вещества живой природы. Она является «молекулярным инструментом» в различных исследованиях компонентов клетки и направлена на изучение и понимание процессов функционирования живых объектов.

Биохимия растений – это наука, которая изучает состав, формирование, особенности компонентов растительной ткани обмен веществ в процессе жизнедеятельности с целью познания химических основ жизни растений. Поэтому знания основ биохимии должны стать неотъемлемой частью подготовки специалистов лесного хозяйства, имеющих дело с растительным миром.

Цель преподавания дисциплины «Органическая химия с основами биохимии растений» - дать основы знаний органической химии, подводя студентов к пониманию биохимических процессов, что позволит усвоить биологические дисциплины. Это в первую очередь, физиология растений, где рассматриваются преобразования органических веществ в процессе жизнедеятельности, дыхания, роста и биосинтеза компонентов.

Задача дисциплины – на основе изучения классической концепции органической химии о закономерностях структуры органических молекул и их химических свойств (базовых знаниях) развить абстрактное, логическое мышление, которое будет способствовать усвоению физических, химических и биологических свойств природных биологически активных веществ растений, которые характеризуются новыми чертами – функциями. Для реализации этой задачи учебная программа предусматривает разделение курса на две составляющих: базовую составляющую (разделы 1-3) и специальные разделы (разделы 4-9).

В результате изучения дисциплины обучаемый должен:

знать:

- основные классы и номенклатуру органических веществ, их свойства на основе теоретических представлений о химическом строении и механизмах реакций;
- методы получения и природные источники органических веществ;
- нахождение в природе основных компонентов растительной ткани и биологически активных веществ, которые используются в лесном хозяйстве;
- иметь правильные представления о химическом строении и свойствах основных компонентов растительной ткани (углеводов, аминокислот, белков, липидов, нуклеиновых кислот);
- иметь представления об сущности биохимических процессов, протекающих в высших растениях.

уметь:

- классифицировать органические вещества, правильно отображать строение того или иного вещества в соответствии с его названием по номенклатурам, которые использует современная органическая химия;
- устанавливать связь между структурой и физико-химическими свойствами органического вещества;
- дифференцировать органические вещества в соответствии с их функциями в живой клетке и влияния на окружающую среду;
- прогнозировать химическое действие органических соединений, которые используются в качестве средств охраны леса и средств сельскохозяйственной химии;
- использовать полученные знания при изучении биологических дисциплин.

Изучение учебного курса должно обеспечить формирование у обучающихся нижеследующих компетенции согласно стандарту ОСВО 1-75 01 01-2013:

- **академических** (включающих знания и умения по изученной учебной дисциплине, умения учиться)

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.

АК-7. Иметь навыки, связанные с использованием технических устройств, управлением информацией и работой с компьютером.

АК-8. Обладать навыками устной и письменной коммуникации.

АК-9. Уметь учиться, повышать свою квалификацию в течение всей жизни.

- **социально-личностных** (включающих культурно-ценностные ориентации, знание идеологических, нравственных ценностей общества и государства и умение следовать им):

СЛК-1. Обладать качествами гражданственности.

СЛК-2. Быть способным к социальному взаимодействию.

СЛК-3. Обладать способностью к межличностным коммуникациям

СЛК-5. Быть способным к критике и самокритике.

СЛК-6. Уметь работать в команде.

- **профессиональных** (включающих способность решать задачи, разрабатывать планы и обеспечивать их выполнение в избранной сфере профессиональной деятельности):

ПК-2. Использовать информационные, компьютерные технологии.

ПК-6. Внедрять современные технологии управления производством.

ПК-9. Проводить сертификацию лесопользования и лесопользования.

ПК-15. Находить оптимальные проектные решения.

ПК-22. Заниматься аналитической и научно-исследовательской деятельностью в области лесохозяйственного производства.

ПК-25. Работать с научной, нормативно-справочной и специальной литературой.

ПК-38. Пользоваться глобальными информационными ресурсами.

ПК-41. Осуществлять поиск, систематизацию и анализ информации по перспективам развития отрасли, инновационным технологиям, проектам и решениям в области лесного хозяйства.

Очная форма обучения: общее количество часов – 80; аудиторное количество часов – 50 , из них: лекции – 32, лабораторные занятия – 18. Форма отчётности – зачет; зачетных единиц – 2.

Заочная форма обучения: общее количество часов – 80; аудиторное количество часов – 12, из них: лекции – 8 , лабораторные занятия – 4 . Форма отчётности – контрольная работа, зачет; зачетных единиц – 2.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи органической химии с основами биохимии растений. Роль дисциплины в изучении состава, строения, свойств, функций и превращениях в растительном организме природных веществ - компонентов растительной ткани. Этапы развития современной биохимии растений. Источники органических соединений: нефть, природный газ, каменный и бурый уголь, древесина, сельскохозяйственное сырье.

Раздел 1 ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1 Классификация, изомерия и номенклатура органических веществ

Способы отображения химического строения органических молекул. Структурные формулы. Классификация органических веществ в зависимости от функциональной группы, и характера углеродной цепи. Гомология. Классификация атомов углерода. Структурная и пространственная изомерия, основные типы. Системы номенклатуры: тривиальная, рациональная, номенклатура IUPAC.

1.2 Химическая связь и строение органических молекул

Ковалентная связь и способы ее образования. Три типа гибридизации атома углерода. Физические параметры связи: энергия, длина, пространственная ориентация, полярность и поляризуемость. Электронные смещения в молекулах. Индуктивный и мезомерный эффект.

1.3 Химическая реакция

Классификация органических реакций. Реакции замещения, присоединения, отщепления, перегруппировки. Разрыв и образование ковалентных связей. Понятие о реагенте и субстрате. Классификация реагентов. Радикальные, электрофильные и нуклеофильные реакции. Каталитические и ферментативные реакции.

Раздел 2 УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1 Алканы

Гомологический ряд. Номенклатура. Конформационная изомерия. Способы получения: гидрогенизация ненасыщенных углеводородов, реакция галогеналканов с натрием (реакция Вюрца), декарбоксилирование карбоновых кислот. Физические и биологические свойства алканов. Характеристика реакционной способности. Основные реакции алканов: галагенирование, нитрование, окисление. Относительная устойчивость первичных, вторичных и третичных и селективность реакции. Распространение в природе. Алканы как компоненты растительных восков и синтетические аттрактанты. Образование метана при анаэробном биологическом расщеплении целлюлозы; метаболическое расщепление

алканов. Проблемы охраны окружающей среды и их решение. Накопление метана в атмосфере, парниковый эффект.

2.2 Ненасыщенные углеводороды

Классификация. Алкены, алкадиены, алкины. Общие формулы гомологических рядов. Важнейшие представители. Изомерия и номенклатура. Геометрическая изомерия. Z,E – номенклатура. Способы образования π – связей: дегидрогенизация алканов и алкенов, отщепление галогеноводорода от галогеналканов или дигалогеналканов, дегидратация спиртов. Правило Зайцева. Физические свойства. Характеристика реакционной способности ненасыщенных углеводородов. Реакции присоединения: гидрогенизация, присоединение галогеноводорода, галогенов, серной кислоты и воды (реакция гидратации). Механизм электрофильного присоединения галогеноводорода. Ряд устойчивости карбокатионов. Правило Марковникова, его электронное объяснение. Реакции ди-, три- и полимеризации. Понятие о мономере и полимере. Полиэтилен. Полиизопрен. Реакции окисления: мягкое окисление (реакция Вагнера); жесткое окисление с полным разрывом π – связей как метод определения строения. Особенности строения и реакции алкадиенов с сопряженными связями. Кислотный характер алкинов с концевой тройной связью. Ацетилениды. Качественные реакции на ненасыщенные углеводороды. Промышленное применение. Распространение в природе. Этилен как фитогармон. Растительные пигменты: каротин, ликопин, микотицин.

2.3 Карбоциклические углеводороды

Циклоалканы. Структура. Классификация. Изомерия и номенклатура. Конформации циклогексана. Химические свойства малых и средних циклов. Связь между размером цикла и реакционной способностью. Сравнение со свойствами алканов и алкенов. Распространение в природе. Пиретрины – природные инсектициды. Арены (ароматические углеводороды). Изомерия и номенклатура. Важнейшие представители: бензол, метилбензол, нафталин, антрацен. Строение бензола. Ароматичность. Правило Хюккеля. Устойчивость ароматического кольца. Свободнорадикальные реакции аренов с боковой цепью – реакции алканов: галогенирование, нитрование, окисление. Реакции электрофильного замещения по ароматическому кольцу: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование. Правила ориентации. Заместители первого и второго рода и их влияние на направление и скорость реакции. Физические и биологические свойства ароматических соединений, экологические проблемы их использования.

Раздел 3 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1 Спирты и фенолы

Структура. Классификация. Номенклатура и изомерия. Важнейшие представители. Способы получения спиртов: гидролиз галогенопроизводных, гидратация алкенов, восстановление альдегидов и кетонов, ферментативный синтез. Способы получения фенолов: кумольный метод, на основе арилсульфоновых кислот, гидролиз арилгалогенидов. Физические свойства.

Образование водородных связей и их влияние на физические константы. Понятие о кислотности и основности в органической химии. Спирты как амфотерные вещества. Фенолы – слабые кислоты. Ряд усиления кислотности: спирт – вода – многоатомный спирт – фенол – нитрофенол – угольная кислота – уксусная кислота. Химические свойства. Реакции спиртов и фенолов с активными металлами и гидроксидами металлов. Реакции замещения гидроксильной группы спиртов на галоген. Образование эфиров с кислотами. Дегидратация спиртов как метод получения алкенов и эфиров. Образование эфиров реакцией алкилирования алколюлятов и фенолятов. Расщепление эфирной связи концентрированной HCl. Окисление спиртов и фенолов. Реакции фенолов по ароматическому кольцу: бромирование, нитрование. Качественные реакции на одно- и многоатомные спирты и фенолы. Биологические свойства, токсичность фенолов. Отдельные представители. Распространение в природе: дубильные вещества катехины, растительные пигменты антоцианы и хальконы, растительные антиоксиданты, душистые вещества растений. Фенольная природа лигнина, представления о его химическом строении и роли в растениях.

3.2 Альдегиды и кетоны

Классификация, номенклатура и изомерия. Физические свойства. Строение карбонильной группы, реакционная способность, сравнение с двойной связью в алкенах. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения: циановодорода, сероводорода, спиртов (получение полуацеталей и ацеталей). Реакции замещения с гидроксиламином, фенилгидразином, галогенами. Реакции восстановления карбонильных соединений. Реакции окисления альдегидов: кислородом воздуха, гидроксидом меди, гидроксидом серебра (реакция «серебряного» зеркала). Окисление кетонов. Правило Попова. Йодоформная реакция на метилкетоны. Отличия химических свойств альдегидов и кетонов. Качественные реакции. Отдельные представители, их применение: формальдегид, ацетальдегид, ацетон, бензальдегид, акролеин. Распространение в природе.

3.3 Карбоновые кислоты и их производные

Монокарбоновые кислоты. Классификация. Номенклатура и изомерия. Способы получения: окисление органических веществ, гидролиз нитрилов и других производных кислот. Физические свойства, влияние водородных связей. Электронное строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Кислотность и ее зависимость от строения углеводородного радикала. Химические свойства. Реакции по карбоксильной группе как метод получения функциональных производных кислот: солей, галогенангидридов, ангидридов, эфиров и амидов. Понятие о реакции ацетилирования. Гидролиз производных кислот как способность получения исходных кислот. Реакции по углеводородному радикалу как метод получения замещенных кислот (реакция галогенирования). Отношение карбоновых кислот к окислителям: ферментативное окисление. Качественные реакции. Важнейшие представители монокарбоновых кислот, биологическая роль,

распространение в природе, нахождение в цитоплазме и клеточном соке растений.

Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная. Их строение, физические свойства, содержание в растениях, участие в биохимических превращениях. Особенности химических свойств: получение двух рядов производных, отношение к нагреванию.

Ненасыщенные кислоты: малеиновая, фумаровая, олеиновая, линолевая и линоленовая. Их строение, физические и химические свойства, распространение в природе. Биологическая роль.

3.4 Природные гидроксикислоты и оксокислоты.

Алифатические гидроксикислоты. Структура. Классификация. Номенклатура. Важнейшие природные гидроксикислоты: гликолевая, молочная, яблочная, винная и лимонная. Их химическое строение, энантиомерия, распространение и содержание в растениях, роль в биологических циклах и практическое значение. Химические свойства: реакции по спиртовому гидроксилу, реакции по карбоксильной группе, отношение к нагреванию. Лактиды и лактоны.

Ароматические гидроксикислоты (фенолокислоты). Распространение в природе. Общая характеристика физических и химических свойств. Важнейшие представители. Салициловая кислота и ее производные (аспирин, салол). Содержание в растениях, физиологическое действие. Галловая кислота и ее производные (дигалловая, элаговая кислоты). Их содержание в растениях, дубильное действие. Превращение галловой кислоты в элаговую. Строение китайского и турецкого танина.

Оксокислоты. Структура. Участие в процессах жизнедеятельности. Моно- и дикарбоновые кислоты с оксо-группой: 2-оксопропановая (пировиноградная), щавелевоуксусная, щавелевоянтарная и 2-оксоглутаровая кислоты. Образование оксокислот в результате дегидрогенизации гидроксикислот: яблочная – щавелевоуксусная. Реакции декарбоксилирования под действием ферментов: щавелевоуксусная – пировиноградная - уксусный альдегид – уксусная кислота.

Раздел 4 УГЛЕВОДЫ

4.1 Моносахариды

Классификация моносахаридов: по характеру карбонильной группы (альдозы, кетозы), количеству атомов углерода (тетрозы, пентозы, гексозы) и химической природе (нейтральные, кислые, дезоксисахара, аminosахара). Строение оксо-формы моносахаридов. Оптическая изомерия. Оптическая активность и ее определение. Энантиомеры и диастереомеры. Глицериновый альдегид. Проекционные формулы Фишера и правила их применения. Расчет числа изомеров. D- и L- ряды. Строение наиболее распространенных в живой природе моносахаридов. Пентозы: D-рибоза, 2-дезоксид- D-рибоза, D-ксилоза, L-арабиноза, D-рибулоза. Гексозы: D-глюкоза, D-моноза, D-галактоза, D-фруктоза. Циклические формы. Перспективные формулы Хеварта. Явление мутаротации, ее химическая и физическая сущность.

Пирозольные и фуранозольные формы пентоз и гексоз. Конформационные формулы. Химические свойства. Реакции с участием карбонильной группы: восстановление, мягкое и жесткое окисление, образование азозонов. Реакции с участием спиртовых гидроксильных групп: алкилирование, ацетилирование, фосфорилирование, кислотная дегидратация. Полуацетальная форма и полуацетальный гидроксил, особенности их химических свойств. Образование гликозидов и их свойства. Природные гликозиды. Кониферин. Сирингин. Нуклеозиды. Цветные реакции на углеводы.

4.2 Олигосахариды

Структура. Классификация. Дисахариды как важнейшие природные представители. Невосстанавливающие олигосахариды: сахароза, трегалоза, раффиноза, стахиоза. Содержание в растениях. Строение, тип гликозидной связи, характеристика химических свойств. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, целлобиоза, рутиноза, самбубиоза. Строение, тип гликозидной связи, получение гликозидов, содержание в растениях. Ферментативный и кислотный гидролиз. Реакции окисления.

4.3 Полисахариды

Крахмал. Нахождение в растениях и биологическая роль. Амилоза и амилопектин. Строение, физические и химические свойства. Кислотный и ферментативный гидролиз крахмала: декстрины, мальтоза, глюкоза. Крахмал как пищевой продукт.

Целлюлоза. Содержание в растениях, ее биохимическая роль. Химический состав и строение. Целлюлоза как ценнейшее возобновляемое сырье для химической переработки. Ферментативный и кислотный гидролиз. Гидролизный спирт. Ацетаты и нитраты целлюлозы. Получение. Применение.

Гемиполлиозы как нецеллюлозные полисахариды клеточных стенок растений. Содержание в растениях, биологическая роль. Общие представления о химическом строении. Маннаны, галактаны, ксиланы. Отличия физических и химических свойств от целлюлозы. Другие представители гомополисахаридов: гликоген, фруктозаны, пектиновые вещества, калоза; гетерополисахаридов: камеди (гуми) и слизи, альгиновая кислота, агар-агар. Строение, биологическая роль, нахождение в растениях.

Раздел 5 АМИНЫ, АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

5.1 Амины

Классификация аминов. Номенклатура и изомерия. Способы получения: алкилирование аммиака и аминов, восстановление нитропроизводных, ферментативное декарбоксилирование аминокислот. Физические свойства. Аминогруппа – носитель основности. Ряд ослабления основности, его объяснение: вторичный амин – первичный амин – аммиак – ароматический амин – амид. Химические свойства: солеобразование, алкилирование, ацетилирование. Реакции аминов с азотистой кислотой как аналитический метод распознавания. Соль диазония и получение азокрасителя

с β -нафтолом. Реакции аминов по ароматическому кольцу. Применение аминов и их производных.

5.2 Природные аминокислоты

Классификация по химическому строению: α -, β -, γ – и другие аминокислоты; алифатические, ароматические и гетероциклические аминокислоты. Номенклатура. Незаменимые и заменимые аминокислоты; содержание в соке растений. Физические свойства. Нейтральный, кислотный и основные аминокислоты. Строение представителей: глицин, аланин, метионин, тирозин, аспарагиновая кислота, лизин. Структура биполярного иона, катионная и анионная формы молекул в растворах. Изоэлектрическая точка. Причина высокой температуры плавления аминокислот. Оптическая активность. D- и L- ряды. Химические свойства. Реакции по аминогруппе: получение солей, N-ацильных и N-алкильных производных. Бетаины и их образование с участием метионина. Биохимическое и химическое дезаминирование и переаминирование аминокислот. Реакции по карбоксильной группе: солеобразование, образование эфиров, хлорангидридов и амидов. Биохимическое декарбоксилирование (лизин, аспарагиновая кислота). Превращения аминокислот при нагревании. Цветные реакции на аминокислоты.

5.3 Пептиды и белки

Белки – важнейшая составная часть всех живых организмов. Структура. Распространение в природе, их биологическая роль. Химический состав, классификация по происхождению, химическому строению, форме молекул и растворимости. Функциональная классификация. Протеины: проламины, склеропротеины, альбумины, глобулины. Протеиды: фосфопротеиды, хромопротеиды, нуклеопротеиды, гликопротеиды, липопротеиды, металлопротеиды. Характерные признаки каждого класса, примеры. Фермент-протеины и фермент-протеиды – катализаторы биологических процессов в растительной клетке (оксиредуктазы, трансферазы, гидролазы, декарбоксилазы, синтетазы). Химическое строение пептидов. Пептидная связь. Уровни пространственного строения белков: первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура. Общая характеристика каждой структуры и природа ее стабилизации. Химические свойства белков: амфотерный ионный характер макромолекул, химический и ферментативный гидролиз, денатурация. Ассимиляция и синтез белков в растениях. Качественные реакции на белки.

Раздел 6 ЛИПИДЫ

6.1 Жиры и масла. Высшие алифатические кислоты. Воска

Высшие алифатические кислоты растительных липидов: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая. Их химическое строение, краткая характеристика. Триглицериды: животные жиры и растительные масла, их химический состав и строение. Йодное число. Подсолнечное, льняное, конопляное и оливковое масла. Физические свойства. Ферментативный и химический гидролиз

триглицеридов. Понятие о керамидах, сфингазин. Распространение в природе. Химический состав. Защитные функции. Физические свойства. Химическое строение карнаубского (пальмовое дерево) и пчелиного воска. Практическое использование.

6.2 Фосфолипиды и изопреноиды

Фосфолипиды: фосфоглицериды и фосфосфинголипиды – главные компоненты биологических мембран растительных и животных клеток. Представления о химическом строении. Фосфотидная кислота, ее строение и биологическая роль. Лецитин (1,2- диацетилглицерофосфохолин). Строение, мембранное действие.

Изопрен, изопреновое правило построение изопреноидов. Классификация, распространение в природе, биологическая роль. Монотерпены: алифатические (мирцен, гераниол, цитраль), моноциклические (лимонен, ментол, карвон) и бициклические (α - и β - пинены, камфора). Их химическое строение, физические свойства, содержание в растениях. Сесквитерпены: абстизовая кислота как ингибитор роста растений. Дитерпены: фитол, смоляные кислоты. Левопимаровая и абиетиновая кислоты, их строение и значение. Канифоль. Тетратерпены: ликопен, каротен как провитамин А. Распространение в природе. Политерпены: пластохинон, каучук, гуттаперча, полипренолы, их строение, физические свойства, биологическая роль. Представление о фитостеринах.

Раздел 7 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

7.1 Общие представления о гетероциклических соединениях

Классификация, распространение в природе. Ароматичность гетероциклов. Наиболее важные азотзамещенные представители: пиррол, пиридин, индол, пиримидин, пуридин. Строение и особенности химического поведения.

7.2 Производные пиридина, пиррола и индола

Никотиновая кислота, никотинамид. Их строение и роль в образовании коферментов. Пиридоксин, пиридоксаль, пиридоксальсульфат; роль в процессе фотосинтеза, дыхания и других биохимических реакциях живой клетки. Триптофан. Ауксины как стимуляторы роста растений. Индолилуксусная кислота. Порфины – важнейший природный кофермент на их основе – хлорофилл *a* и *b*, его строение и роль в процессе фотосинтеза.

7.3 Производные пиримидина и пурина

Главные структурные элементы нуклеиновых кислот. Производные пиримидина: урацил, тимин, цитозин. Производные пурина: аденин и гуанин. Их строение, основность, ароматичность.

7.4 Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты как наиболее важные биополимеры живой клетки по осуществлению синтеза белка, хранения и передачи генетической информации. Первичная структура. Химический состав дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК) кислот,

физические свойства, размещение в клетке, функции. Нуклеотиды и нуклеозиды. Аденозин, аденозин-5'- монофосфат (АМФ) и аденозин-5'- трифосфат (АТФ). АТФ как энергетический источник биохимических реакций и фосфорилированное средство. Образование полимерной цепи нуклеиновых кислот. Представления о пространственном строении макромолекул ДНК и РНК, их биохимической роли.

Раздел 8 БИОХИМИЯ ФОТОСИНТЕЗА

8.1 Стадии фотосинтеза

Фотосинтез как физический, химический и биологический процесс окислительно-восстановительного преобразования CO_2 и H_2O в углеводы и другие органические вещества. Компоненты фотосинтетического аппарата зеленого листа растений. Роль молекулы хлорофилла. Световая стадия фотосинтеза, фотолиз воды. Темновая стадия. Понятие об углеводном цикле Кальвина. Общие представления о преобразовании органических веществ в процессе роста и развития растений.

Раздел 9 БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ЛЕСНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

9.1 Пестициды и регуляторы роста растений

Классификация биологически активных соединений, используемые при посадке и выращивании леса. Пестициды: инсектициды, гербициды, фунгициды. Регуляторы роста растений: репелленты, аттрактанты, хемотрепелленты. Представители, сущность биологического действия. Экологические аспекты использования.

ИНФОРМАЦИОННО – МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Тематика лабораторных работ

1. Изучение химического строения, структурной изомерии и номенклатуры главных классов органических соединений.
2. Изучение химических свойств углеводов: алканов, алкенов, алкинов, аренов.
3. Изучение химических свойств функциональных производных углеводов: спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и эфиров.
4. Изучение структуры, пространственного строения и химических свойств углеводов.
5. Изучение строения, и химических свойств аминокислот и белков.
6. Изучение строения, и химических свойств липидов.

Формы контроля знаний

1. Тест по теме «Углеводы», «Кислородсодержащие органические соединения»
2. Защита отчетов по лабораторным работам

Рекомендуемая литература

Основная

1. Милешкевич, Я.Г. Органическая химия. Часть 1. Углеводы и их функциональные производные / Я.Г. Милешкевич.- Минск: БТИ, 1991. – 74 с.
2. Милешкевич, Я.Г., Толкач В.Я. Органическая химия с основами биохимии растений: учебное пособие по одноименному курсу для студентов спец. 1-75 01 01, 1-75 02 02 / Я.Г. Милешкевич, В.Я. Толкач.-Минск: БГТУ, 2003.-93с.
3. Зыкова, Е.Л. Органическая химия с основами биохимии растений: тексты лекций для студентов 1 курса специальности 1 – 75 01 01 – «Лесное хозяйство» / Е.Л. Зыкова, О.В. Корытко, Ю.А. Пролесковский. – Гомель: ГГУ, 2008. –250 с. <http://elib.gsu.by/handle/123456789/1968>
4. Толкач, В.Я. Органическая химия с основами биохимии растений. Научно-методическое пособие для студентов заочной формы обучения специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» / В.Я. Толкач. –Минск.: БГТУ, 2006.-70 с.
5. Воробьева, Е.В. Органическая химия с основами биохимии растений: природные гидроксикислоты и оксокислоты: практическое пособие для студентов специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» / Е.В. Воробьева; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – 31 с. <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6278>
6. Воробьева, Е.В. Органическая химия с основами биохимии растений: карбоциклические соединения: практическое пособие для студентов специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» / Е.В. Воробьева; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019.

7. Грандберг, И.И. Органическая химия: учеб. для вузов / И.И. Грандберг.-М.: Высшая школа, 1987.-480 с.
8. Милешкевич, Я.Г. Органическая химия. Лабораторные работы для студентов нехимических специальностей / Я.Г. Милешкевич.-Минск: БГТУ, 1999.-56 с.

Дополнительная

1. Воробьева, Е.В. Органическая химия: гомофункциональные соединения: тестовые задания \ Е.В. Воробьева. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015.– 45 с.
<http://elib.gsu.by/handle/123456789/1748>
2. Воробьева, Е.В. Биоорганическая химия: высокомолекулярные соединения и их структурные компоненты: практическое руководство / Е.В. Воробьева, Н.И. Дроздова, С.М. Пантелеева. – Гомель: ГГУ им. Ф.Скорины, 2015.- 45с.
<http://elib.gsu.by/handle/123456789/1680>
3. Воробьева Е.В. Органическая химия: практическое пособие (задания и упражнения) / Е.В. Воробьева. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015.– 47 с.
<http://elib.gsu.by/handle/123456789/1619>
4. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений / Н.Н. Третьяков [и др.]; под общ. ред. Н.Н. Третьякова.- М.: Колос, 1988.-640 с.
5. Тейлор, Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей / Г.Тейлор. –М.: Мир, 1989.– 384 с.
6. Щербина, А.Э. Органическая химия. Основной курс.: Учебник для студентов вузов / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. - М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2013.–808 с.
7. Петров, А.А. Органическая химия / А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: Издательство Альянс, 2012. – 624 с.
8. Березин, Б.Д. Органическая химия : учебное пособие для бакалавров / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2012. – 2001. – 767 с.
9. Хаханина, Т.И. Органическая химия : учеб. пособие / Т.И. Хаханина, Н. Г. Осипенкова. – М.: Издательство Юрайт; Высшее образование, 2010. — 396 с.

Виды заданий УСР с учетом модулей сложности

А) задания, формирующие достаточные знания по изученному учебному материалу на уровне узнавания:

1. Составить конспект по темам на основе изучения специальной литературы по заданной теме.

Б) задания, формирующие компетенции на уровне воспроизведения:

1. Подготовить реферат по одной из предложенных тем. Объем реферата 4-5, формат страницы – А4, книжная ориентация; поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 20 мм, левое и правое – 20 мм; шрифт Times New Roman, основной текст – 14 пт, подписи к рисункам, название и содержание таблиц – 12 пт.

Рекомендуемые темы рефератов

1. Классификация, изомерия и номенклатура органических веществ
2. Химическая связь и строение органических молекул
3. Электронные смещения в молекулах. Индуктивный и мезомерный эффект.
4. Классификация органических реакций.
5. Классификация реагентов. Радикальные, электрофильные и нуклеофильные реакции.
6. Карбоциклические углеводороды
7. Циклоалканы. Химические свойства малых и средних циклов. Связь между размером цикла и реакционной способностью.
8. Пиретрины – природные инсектициды.
9. Арены (ароматические углеводороды). Ароматичность. Правило Хюккеля. Устойчивость ароматического кольца.
10. Правила ориентации. Заместители первого и второго рода и их влияние на направление и скорость реакции. Физические и биологические свойства ароматических соединений, экологические проблемы их использования.
11. Природные гидроксикислоты и оксокислоты.
12. Алифатические гидроксикислоты.
13. Ароматические гидроксикислоты (фенолоксикислоты).
14. Оксокислоты.
15. Классификация биологически активных соединений, используемые при посадке и выращивании леса.
16. Пестициды: инсектициды, гербициды, фунгициды.
17. Регуляторы роста растений: репелленты, аттрактанты, хемостерилизаторы. Экологические аспекты использования.

Вопросы к зачету по дисциплине

1. Классификация органических веществ в зависимости от функциональной группы, характера углеродной цепи.
2. Системы номенклатуры: тривиальная, рациональная, номенклатура IUPAC.
3. Ковалентная связь, её характеристики. Гибридизация. Три типа гибридизации атома углерода.
4. Электронные смещения в молекулах. Индуктивный и мезомерный эффект.
5. Понятие о реагенте и субстрате. Классификация реагентов. Разрыв ковалентной связи. Радикальные, электрофильные и нуклеофильные реакции.
6. Предельные углеводороды. Строение, sp^3 -гибридизация, гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Физические и химические свойства алканов. Получение. Распространение в природе.
7. Непредельные углеводороды. Алкены. Строение, понятие об sp^2 -гибридизации, гомологический ряд, номенклатура. Физические и химические свойства алкенов. Способы получения и применения.
8. Непредельные углеводороды. Алкены. Правило Марковникова, правило Зайцева.
9. Алкины. Строение, sp -гибридизация, номенклатура, изомерия алкинов, особенности химических свойств.
10. Диеновые углеводороды. Строение, номенклатура, изомерия диенов. Получение и химические свойства диеновых углеводородов. Природные и синтетические каучуки.
11. Циклоалканы: структура, классификация, изомерия и номенклатура. Конформации циклогексана.
12. Циклоалканы: химические свойства малых и средних циклов. Связь между размером цикла и реакционной способностью. Сравнение со свойствами алканов и алкенов. Пиретрины – природные инсектициды.
13. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи. Строение, классификация, изомерия производных бензола. Правила ориентации в бензольном ядре. Получение и применение аренов.
14. Спирты. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия одноатомных спиртов. Качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты.
15. Строение и свойства спиртов. Способы получения и применения спиртов.
16. Многоатомные спирты. Этиленгликоль и глицерин представители многоатомных спиртов. Химические свойства многоатомных спиртов. Их получение и применение.
17. Фенолы. Строение, классификация, номенклатура, изомерия фенолов. Физические и химические свойства фенолов.
18. Фенолы. Взаимное влияние гидроксогруппы и бензольного ядра (химические свойства). Получение и применение фенолов.
19. Биологические свойства, токсичность фенолов. Распространение в природе: дубильные вещества, растительные пигменты, растительные антиоксиданты, душистые вещества растений. Лигнин, представления о его химическом строении и роли в растениях.

20. Альдегиды. Строение, номенклатура и изомерия альдегидов. Химические свойства. Получение и применение альдегидов. Распространение в природе.
21. Кетоны. Строение, номенклатура, изомерия, свойства кетонов. Способы получения. Применение. Распространение в природе.
22. Предельные одноатомные карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, изомерия. Физические и химические свойства карбоновых кислот.
23. Предельные одноатомные карбоновые кислоты. Химические свойства. Получение производных карбоновых кислот: сложных эфиров, амидов, ангидридов, галогенангидридов.
24. Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная. Их строение, физические свойства, содержание в растениях, участие в биохимических превращениях.
25. Дикарбоновые кислоты. Особенности химических свойств: получение двух рядов производных, отношение к нагреванию.
26. Ненасыщенные кислоты: малеиновая, фумаровая, олеиновая, линолевая и линоленовая. Их строение, физические и химические свойства, распространение в природе. Биологическая роль.
27. Оксикислоты. Строение, номенклатура. Изомерия. Понятие об оптической (зеркальной) изомерии. Химические свойства. Получение и применение оксикислот.
28. Ароматические гидроксикислоты (фенолоксикислоты). Общая характеристика физических и химических свойств. Важнейшие представители: салициловая кислота и ее производные (аспирин, салол), галловая кислота и ее производные (дигалловая, элаговая кислоты).
29. Оксокислоты. Моно- и дикарбоновые кислоты с оксо-группой: 2-оксопропановая (пировиноградная), щавелевоуксусная, щавелевоянтарная и оксокетоглутаровая кислоты. Образование оксокислот, реакции декарбоксилирования.
30. Углеводы. Классификация, номенклатура, изомерия.
31. Моносахариды, номенклатура, изомерия. Явление мутаротации, ее химическая и физическая сущность. Пирозные и фуранозные формы пентоз и гексоз.
32. Моносахариды. Химические свойства. Реакции с участием карбонильной группы, реакции с участием спиртовых гидроксильных групп: алкилирование, ацетилирование, фосфорилирование, кислотная дегидратация. Полуацетальная форма и полуацетальный гидроксил, особенности их химических свойств.
33. Оптическая изомерия. Оптическая активность и ее определение. Энантиомеры и диастереомеры. Глицериновый альдегид. Проекционные формулы Фишера и правила их применения.
34. Конформационные формулы. Отдельные представители моносахаридов.
35. Дисахариды. Невосстанавливающие дисахариды. Сахароза, строение, свойства.

36. Дисахариды. Строение, тип гликозидной связи, характеристика химических свойств. Восстанавливающие дисахариды. Ферментативный и кислотный гидролиз.
37. Полисахариды. Крахмал. Строение. Фракции крахмала, свойства. Качественная реакция на крахмал. Гликоген.
38. Полисахариды. Целлюлоза, строение, химические свойства. Производные целлюлозы и их применение.
39. Представители гомополисахаридов: гликоген, фруктозаны, пектиновые вещества, калоза; гетерополисахаридов: камеди (гуми) и слизи, альгиновая кислота, агар-агар. Строение, биологическая роль, нахождение в растениях.
40. Гемицеллюлоза как нецеллюлозные полисахариды клеточных стенок растений. Содержание в растениях, биологическая роль. Общие представления о химическом строении. Маннаны, галактаны, ксиланы. Отличия физических и химических свойств от целлюлозы.
41. Амины. Классификация, номенклатура, изомерия аминов. Строение и химические свойства. Основные свойства аминов.
42. Анилин – представитель ароматических аминов, его строение и свойства. Применение аминов.
43. Аминокислоты. Строение, классификация, номенклатура и свойства аминокислот. α -аминокислоты – структурные единицы белков.
44. Белки. Строение, структуры организации белковой молекулы, свойства, качественные реакции на белки.
45. Жиры и масла. Строение, свойства, применение.
46. Фосфолипиды. Строение. Фосфотидная кислота, ее строение и биологическая роль.
47. Понятие о керамидах, сфингазин. Распространение в природе. Химический состав. Защитные функции. Физические свойства. Химическое строение карнаубского (пальмовое дерево) и пчелиного воска. Практическое использование.
48. Изопрен, изопреновое правило построение изопреноидов. Классификация, распространение в природе, биологическая роль.
49. Терпены. Строение, классификация. Алифатические и циклические терпены.
50. Гетероциклические соединения. Общая характеристика, важнейшие представители пяти- и шестичленных гетероциклов (химические особенности, распространение, применение).
51. Нуклеиновые кислоты. ДНК и РНК, виды РНК (информационная, транспортная, рибосомальная) их роль.
52. Нуклеотиды и нуклеозиды. Строение нуклеиновых кислот, их биологическая роль.
53. Фотосинтез. Общая характеристика световой и темновой стадий, компоненты фотосинтетического аппарата. Роль молекулы хлорофилла.
54. Пестициды: инсектициды, гербициды, фунгициды. Регуляторы роста растений: репелленты, аттрактанты, хемостерилизаторы. Представители, сущность биологического действия. Экологические аспекты использования.

Критерии оценок по дисциплине

10 баллов - десять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов - девять:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов - восемь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов - семь:

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов - шесть:

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов - пять:

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплины;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;

- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.