



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Естественные науки»

**Учебное пособие**  
для иностранных слушателей  
дополнительных общеобразовательных  
программ  
по дисциплине

**«Органическая химия»**

Автор  
Власенко И.В.

Ростов-на-Дону, 2018

## Аннотация

Данное учебное пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы иностранных слушателей очной формы обучения при изучении дисциплины «Органическая химия». Содержит адаптированный теоретический материал, контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы по основным темам курса органической химии, предусмотренные требованиями к освоению дополнительных общеобразовательных программ, обеспечивающих подготовку иностранных граждан и лиц без гражданства к освоению профессиональных образовательных программ на русском языке.

Представленный материал включает в себя обязательный минимум дисциплины «Органическая химия», необходимый для систематизации уже имеющихся у иностранных слушателей знаний по предмету, их углубления и восстановления возможных пробелов.

## Автор

ст. преподаватель кафедры «Естественные науки»  
Власенко И.В.



**Оглавление**

<b>1.</b>	<b>Основные положения органической химии.....</b>	<b>5</b>
	1.1. Предмет органической химии. Валентные состояния и типы гибридизации атомных орбиталей атома углерода в органических соединениях. Классификация органических веществ. Гомологические ряды.....	5
	1.2. Теория строения органических соединений. Изомерия, ее виды.....	12
	1.3. Типы и механизмы реакций в органической химии...	21
<b>2.</b>	<b>Углеводороды.....</b>	<b>26</b>
	2.1. Предельные, или насыщенные углеводороды: алканы.....	26
	2.2. Предельные углеводороды: циклоалканы.....	39
	2.3. Непредельные углеводороды: алкены (этиленовые углеводороды).....	42
	2.4. Непредельные углеводороды: алкадиены.....	53
	2.5. Непредельные углеводороды: алкины (ацетиленовые углеводороды).....	58
	2.6. Ароматические углеводороды: бензол.....	67
<b>3.</b>	<b>Кислородсодержащие органические соединения..</b>	<b>83</b>
	3.1. Гидроксильные соединения: одноатомные и многоатомные спирты.....	83
	3.2. Гидроксильные соединения: фенолы.....	103
	3.3. Карбонильные соединения: альдегиды.....	113
	3.4. Карбоновые кислоты: классификация; предельные монокарбоновые кислоты.....	126
	3.5. Карбоновые кислоты: непредельные Монокарбоновые кислоты.....	144
	3.6. Карбоновые кислоты: дикарбоновые кислоты.....	148
	3.7. Карбоновые кислоты: понятие о гидрокси- и оксокислотах.....	153
	3.8. Сложные эфиры, жиры.....	157
	3.9. Углеводы: моносахариды (глюкоза, галактоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза).....	167
	3.10. Углеводы: дисахариды (сахароза, мальтоза, целлобиоза, лактоза).....	184
	3.11. Углеводы: полисахариды (крахмал, целлюлоза).....	189
<b>4.</b>	<b>Азотсодержащие органические соединения.....</b>	<b>198</b>
	4.1. Амины: предельные алифатические амины; анилин..	198
	4.2. Аминокислоты.....	206



Органическая химия

4.3. Полипептиды и белки.....	215
4.4. Азотсодержащие гетероциклические соединения.....	224
4.5. Нуклеиновые кислоты.....	233
<b>Список литературы.....</b>	<b>240</b>

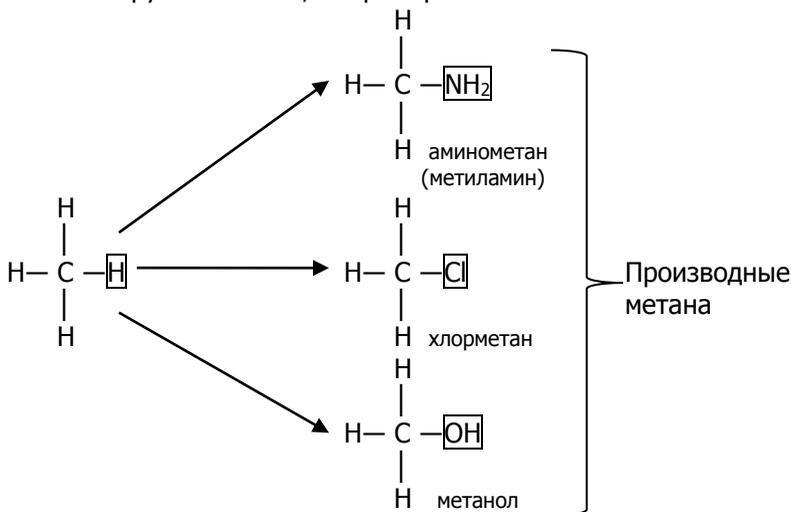
# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**1.1. Предмет органической химии. Валентные состояния и типы гибридизации атомных орбиталей атома углерода в органических соединениях. Классификация органических веществ. Гомологические ряды.**

**Органическая химия** – это химия углеводов и их производных.

**Углеводороды** – это простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов С и Н, например:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и т.д.

**Производные углеводородов** – это продукты замещения атомов Н в молекулах углеводородов на другие атомы или группы атомов, например:

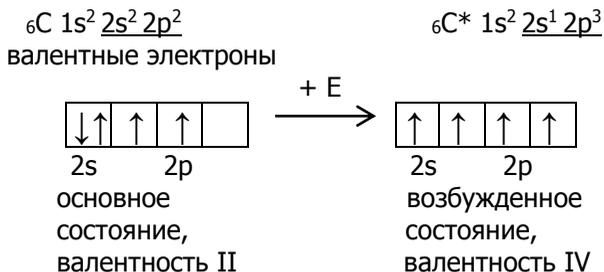


## Строение атома углерода

Атом углерода образует только ковалентные связи, что объясняется величиной электроотрицательности атома углерода ( $\text{ЭО} = 2,5$ ), промежуточной между  $\text{ЭО}$  типичных металлов ( $\text{ЭО} = 0,7-1,5$ ) и  $\text{ЭО}$  типичных неметаллов ( $\text{ЭО} = 3,0-4,0$ ).

Атом углерода имеет четыре валентных электрона. В основном состоянии только два из них являются неспаренными и валентность атома углерода равна двум. В органических

соединениях атом углерода находится в возбужденном состоянии и проявляет валентность равную четырем:



### Валентные состояния и типы гибридизации атома углерода

Атом углерода в органических соединениях может находиться в трех валентных состояниях, которым соответствуют различные типы гибридизации электронных орбиталей (облаков) атома углерода.

**Гибридизация** - смешение атомных орбиталей (электронных облаков) разной формы и энергии с образованием гибридных орбиталей (облаков), одинаковых по форме и энергии

**Первое валентное состояние:**  $sp^3$ -гибридизация - смешение одной  $2s$ - и трёх  $2p$ -орбиталей с образованием четырех гибридных орбиталей в форме несимметричных гантелей, поэтому электронная плотность неравномерна относительно ядра атома - по одну сторону она больше относительно другой. Это способствует более глубокому перекрыванию гибридных орбиталей с электронными облаками других атомов. Большой лепесток каждой из орбиталей сориентирован в угол тетраэдра (угол между большими лепестками гибридного облака равен  $109^\circ 28'$ ), показан на рисунке.

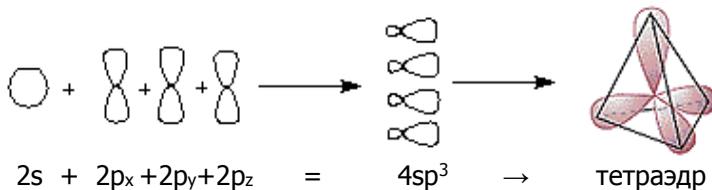
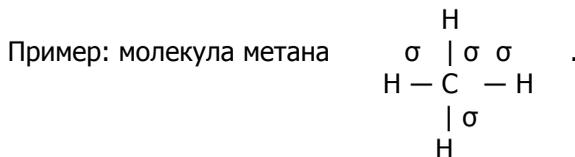


Схема образования  $sp^3$ -гибридного облака

## Органическая химия



Образуются 4 простые ковалентные  $\sigma$  - связи.

**Второе валентное состояние:**  $sp^2$ -гибридизация – смешение одной  $2s$ - и двух  $2p$ -орбиталей. Три гибридные орбитали располагаются под углом  $120^\circ$  в одной плоскости, см. рис.

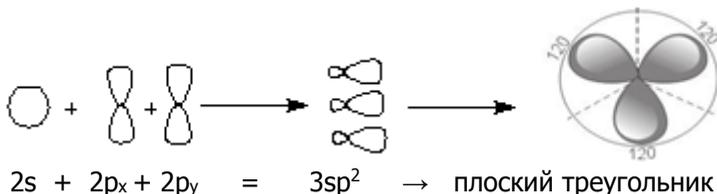


Схема образования  $sp^2$ -гибридного облака.

Третья  $2p$ -орбиталь остаётся негибридизованной, располагается перпендикулярно плоскости гибридного облака и образует вторую химическую связь между углеродами (двойная связь).

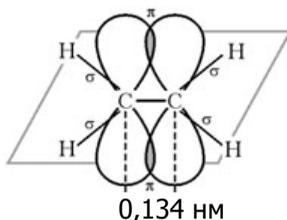
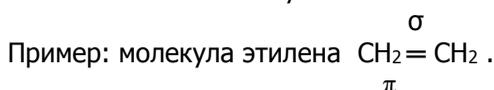
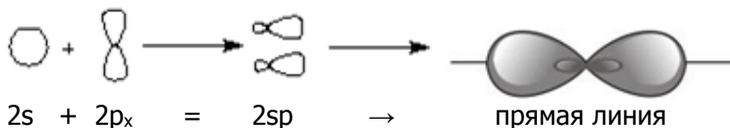


Схема перекрывания двух негибридных  $p$ -облаков в молекуле этилена

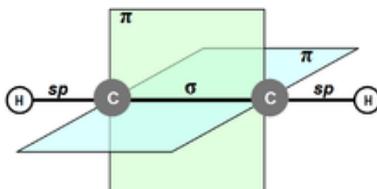


**Третье валентное состояние:**  $sp$ -гибридизация, т.е. смешение одной  $2s$ - и одной  $2p$ -орбиталей. Две гибридные орбитали расположены под углом  $180^\circ$  и представляют прямую линию. Оставшиеся классические две  $2p$ -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных областях и

способны образовать ещё две химические связи между атомами углерода (тройная связь):

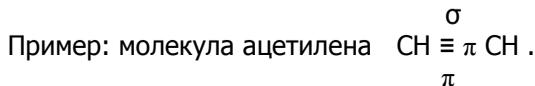


(а)



(б)

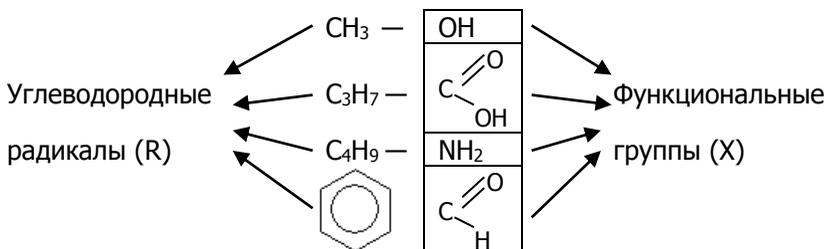
Схема образования  $sp$ -гибридных орбиталей (а) и расположение химических связей, образованных негибризованными  $p$ -орбиталями (б) в молекуле ацетилена



Атомы углерода, обладая способностью образовывать между собой прочные связи, соединяются друг с другом в цепи, циклы, объемные структуры, обуславливая существование огромного числа органических веществ.

### Классификация органических веществ

Большинство органических соединений можно представить формулой:  $\text{R-X}$ , где  $\text{R}$  – углеводородный радикал;  $\text{X}$  – функциональная группа.



## Органическая химия

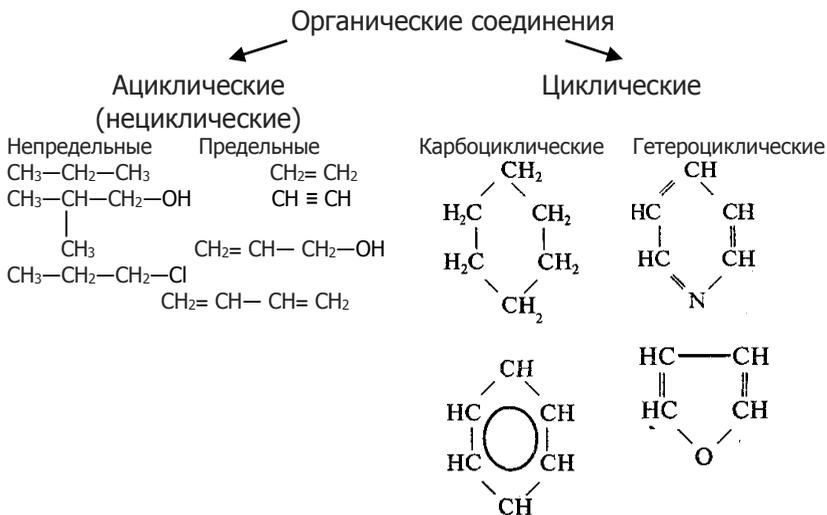
**Функциональные группы** – это группы атомов, которые определяют наиболее характерные химические свойства органических соединений.

**Углеводородные радикалы (R)**– остатки углеводородов, связанные с функциональными группами.

1. Классификация органических веществ по строению углеводородного радикала

**Предельными** называются органические соединения, в молекулах которых между атомами углерода имеются только одинарные связи.

В непредельных соединениях между атомами углерода существуют одна или несколько кратных связей.

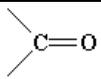
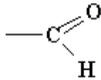
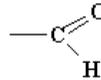


**Карбоциклическими** являются соединения, которые содержат циклы, состоящие только из атомов углерода.

В циклах гетероциклических соединений, кроме атомов углерода, имеются атомы других элементов (N, O, S и др.).

2. Классификация органических веществ по функциональным группам (X)

## Органическая химия

Функциональные группы		Формула	Класс соединения	Примеры
обозначение	название			
F, ·Cl, ·Br, ·I	галоген	R-Cl	Галогенопроизводные углеводородов	CH <sub>3</sub> Cl
-OH	гидроксил	R-OH	спирты, фенолы	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH,
	карбонил	R <sub>1</sub> -C(=O)-R <sub>2</sub>	кетоны	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>
	Альдегидная группа		альдегиды	CH <sub>3</sub> -COH
-SO <sub>3</sub> H	Сульфогруппа	R-SO <sub>3</sub> H	сульфо кислоты	CH <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H
-COOH	карбоксил	R-COOH	карбоновые кислоты	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -COOH
-NH <sub>2</sub>	аминогруппа	R-NH <sub>2</sub>	первичные амины	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>
-NO <sub>2</sub>	нитрогруппа	R-NO <sub>2</sub>	нитросоединения	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>
-NH <sub>2</sub> + -COOH	Аминогруппа + карбоксил	R-NH <sub>2</sub>   COOH	аминокислоты	CH <sub>3</sub> CH-COOH   NH <sub>2</sub>

**Гомологические ряды органических соединений**

**Гомологический ряд** образуют соединения, отличающиеся друг от друга на группу -CH<sub>2</sub>- и обладающие сходными химическими свойствами.

Группа -CH<sub>2</sub>- называется **гомологической разностью**.

Члены гомологического ряда называются **гомологами**.

Состав всех членов гомологического ряда может быть выражен общей формулой. Например, общая формула гомологического ряда алканов **C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>**, где n — число атомов углерода (n ≥ 1): метан CH<sub>4</sub> и его гомологи этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, пентан C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, гексан C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, гептан C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> и т. д., а гомологического ряда алканолов **C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH** (n ≥ 1): CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH ...

**Вопросы для контроля**

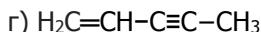
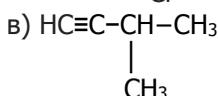
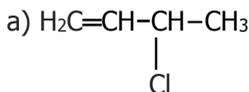
1. Что такое органическая химия?
2. Какие вещества называются углеводородами?
3. Что такое производные углеводородов?
4. Какова валентность углерода в органических соединениях? Почему?

## Органическая химия

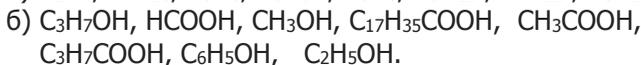
5. Как можно объяснить многообразие органических соединений?
6. Охарактеризуйте типы гибридизации и соответствующие им валентные состояния атома углерода. Приведите примеры.
7. Что такое углеводородные радикалы, функциональные группы?
8. Как можно классифицировать органические вещества по строению углеводородного радикала?
9. Классифицируйте органические вещества по функциональным группам.
10. Что такое гомологический ряд? Гомологи? Приведите примеры.

**Задания для самостоятельной работы**

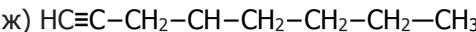
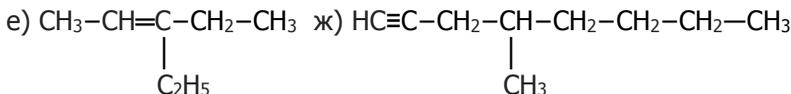
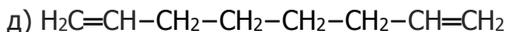
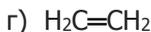
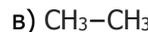
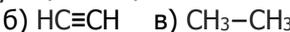
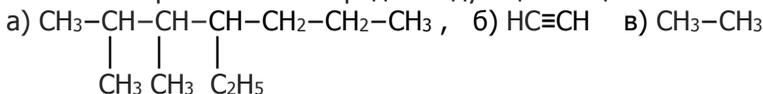
1. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей для каждого атома углерода в следующих соединениях:



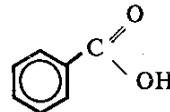
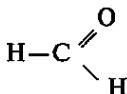
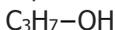
2. Укажите, какие из следующих веществ являются гомологами:



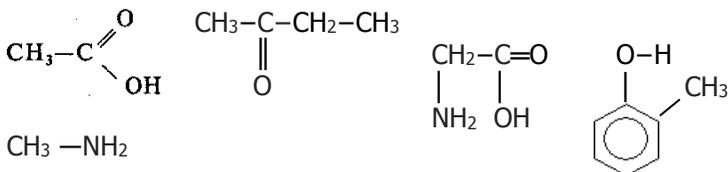
3. Назовите пары гомологов среди следующих веществ:



4. Укажите, к какому классу относится каждое из следующих веществ:



## Органическая химия


**1.2. Теория строения органических соединений.**
**Изомерия, ее виды**

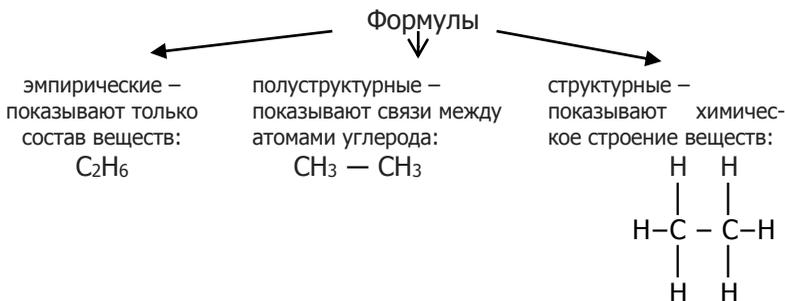
Теорию строения органических соединений разработал русский ученый А.М.Бутлеров в 1858-1861 гг.

**Основные положения теории химического строения органических соединений**

**I. Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.**

Последовательность соединения атомов в молекуле называется **химическим строением (структурой)**.

Структуру веществ показывают структурные формулы.

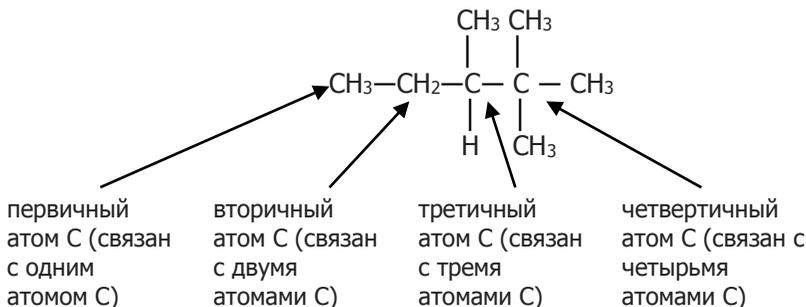


В органических соединениях атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя углеродные скелеты (цепи) – прямые, разветвленные, замкнутые.

Цепи		
Прямые (неразветвленные)	Разветвленные	Замкнутые (циклические)
$  \begin{array}{c}    \quad   \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}- \\    \quad   \quad   \quad   \quad    \end{array}  $	$  \begin{array}{c}    \quad   \quad   \quad   \\  -\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}- \\    \quad   \\  -\text{C}- \\    \\  -\text{C}-  \end{array}  $	

## Органическая химия

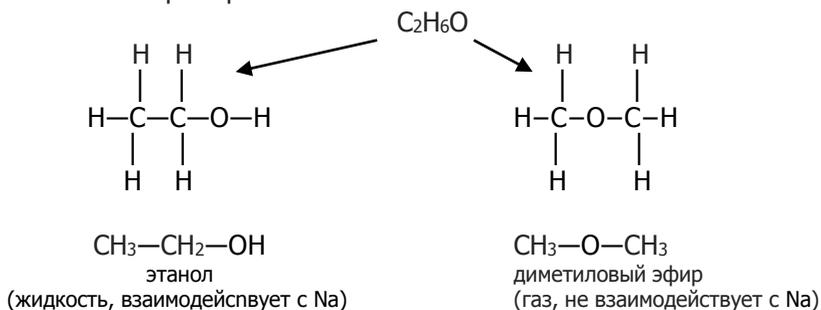
В зависимости от числа углеродных атомов, с которыми в цепи связан рассматриваемый атом углерода, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



Прямые цепи содержат первичные и вторичные атомы углерода, третичные и четвертичные атомы углерода входят только в разветвленные цепи наряду с первичными и вторичными атомами.

## II. Свойства веществ зависят не только от состава, но и от строения их молекул.

Например:



То есть, каждое органическое соединение имеет одну химическую формулу, отражающую ее строение. Такой вывод обосновал явление **изомерии**.

### Изомеры

Изомеры – это вещества, которые имеют одинаковый состав, но разное строение молекул и различные свойства.

Изомерия – явление существования изомеров.

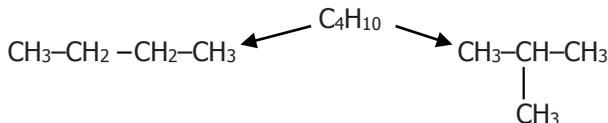
## Органическая химия

Изомеры имеют одинаковую эмпирическую формулу и разные структурные формулы.

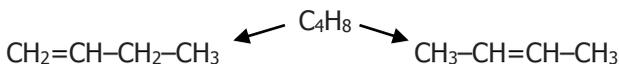
**Типы изомерии**

1. Структурная изомерия – это изомерия, являющаяся результатом различий в химическом строении.

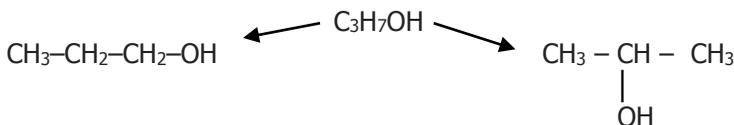
а) изомерия цепи (различия в углеродном скелете)



б) изомерия положения кратной связи:

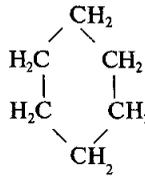


в) изомерия положения функциональной группы



Одинаковый углеродный скелет, разное положение функциональной группы или кратной связи.

Структурные изомеры могут принадлежать не только к одному, но и к разным классам органических веществ (межклассовая изомерия):

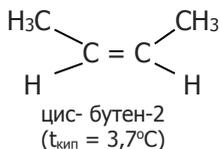
Класс	Общая формула	Примеры	
Алкены, циклоалканы	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ гексен-1  циклогексан

Алкины, алкадиены	$C_nH_{2n-2}$	$C_3H_4$	$CH \equiv C - CH_3$ пропин $CH_2 = C = CH_2$ пропадиен
Алканолы, простые эфиры	$C_nH_{2n+2}O$	$C_4H_{10}O$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ бутанол-1 $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$ диэтиловый эфир (этоксигетан)
Одноосновные карбоновые кислоты, сложные эфиры карбоновых кислот	$C_nH_{2n}O_2$	$C_4H_8O_2$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ n-бутановая кислота $CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - CH_3$ метилпропионат
Альдегиды, кетоны	$C_nH_{2n}O$	$C_3H_6O$	$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$ пропаналь $CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$ пропанон (ацетон)

2. **Пространственная** изомерия (**стереоизомерия**) – это изомерия, обусловленная различиями в пространственном строении молекул с одинаковым химическим строением.

Стереоизомерия делится на два типа:

а) **геометрическая** (цис-транс) изомерия, которая возможна только для соединений, содержащих двойную связь, например:

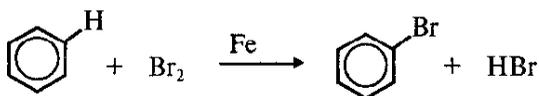


б) **оптические** изомеры - молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом. Таким

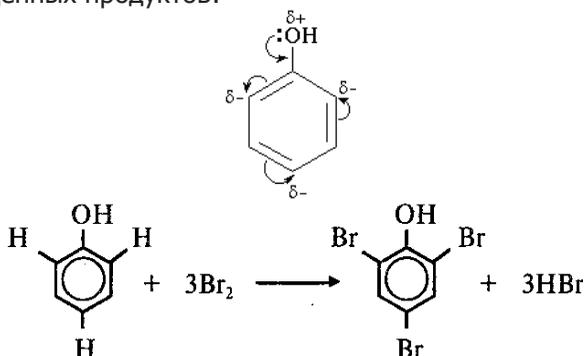
свойством обладают молекулы, имеющие асимметрический центр — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Например, в виде двух оптических изомеров существует молекула молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{—COOH}$ , содержащая один асимметрический центр.

**III. В молекулах органических веществ атомы и группы атомов влияют друг на друга.** Это взаимное влияние определяет свойства веществ. Рассмотрим взаимное влияние атомов на примере молекулы фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , в которой есть углеводородный радикал (бензольное кольцо) и гидроксогруппа  $\text{—OH}$ .

1. Влияние группы  $\text{—OH}$  на подвижность атомов H в бензольном кольце. Реакции замещения в бензольном кольце протекают в присутствии катализаторов и приводят к образованию монозамещенных продуктов:



Группа  $\text{—OH}$ , являясь донором электронов, повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в положениях 2,4,6, в результате этого реакции замещения в бензольном кольце облегчаются и приводят к образованию тризамещенных продуктов:



2. Влияние бензольного кольца на подвижность атома H в  $\text{OH}$ –группе. Вследствие смещения неподеленной пары электронов атома кислорода в сторону бензольного кольца полярность связи  $\text{O—H}$  увеличивается и фенол вступает во

взаимодействие со щелочью, проявляя при этом не характерные для группы –ОН спиртов кислотные свойства:

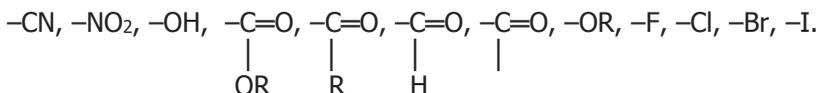


$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow$  реакция не идет.

Взаимное влияние атомов объясняется изменением распределения электронной плотности в молекуле под действием заместителей (атом или группа атомов). Существуют два эффекта влияния заместителей - индуктивный и мезомерный.

**Индуктивный эффект ( $\pm I$ )** – это смещение электронной плотности вдоль  $\sigma$ -связи от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности (ЭО). Происходит поляризация связи.

Атомы, ЭО которых больше ЭО атома углерода, оттягивают на себя электроны связи и обладают отрицательным индуктивным эффектом ( $-I$ ) (**электроноакцептор**), т.е. заместитель уменьшает электронную плотность на соседних атомах. Такими заместителями являются:



Атомы, ЭО которых меньше ЭО атома углерода, отталкивают от себя электроны связи и обладают положительным индуктивным эффектом ( $+I$ ) (**электронодонор**), т.е. заместитель увеличивает электронную плотность на соседних атомах. К таким заместителям относятся алкильные радикалы:  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7-$  ...

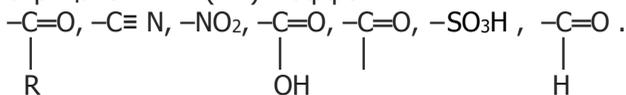


**Мезомерный эффект (эффект сопряжения)** характерен для соединений с сопряженными связями, в которых

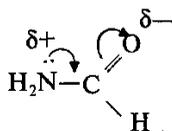
простые связи чередуются с кратными или с атомами, имеющими неподеленные электронные пары (O, S, N).

**Мезомерный эффект ( $\pm M$ )** - это поляризующее влияние атома или группы атомов, проявляющееся в смещении электронов  $\pi$ -связей или неподеленных пар электронов отдельных атомов (O, S, N) в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. В результате на противоположных концах системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды.

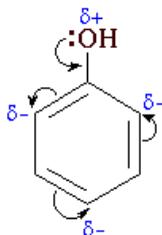
Положительный мезомерный эффект (+M) проявляют электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NAlk}$ ,  $-\text{NAlk}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ , галогены. Электроноакцепторные группы, поляризующие систему в противоположном направлении, проявляют отрицательный (-M) – эффект:



(+M)- эффект группы  $-\text{NH}_2$

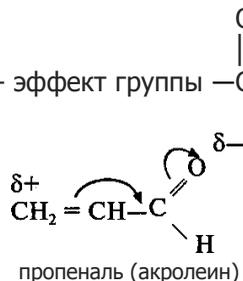


**+M-эффект**  
группы  $-\text{OH}$

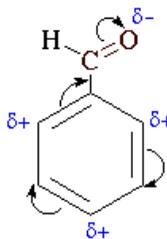


Фенол

(-M)- эффект группы  $-\text{C}=\text{O}$



**-M-эффект**  
группы  $-\text{C}=\text{O}$



Бензальдегид

## Органическая химия

## Электронные эффекты заместителей

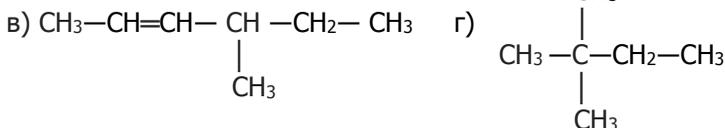
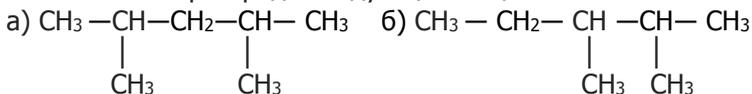
Заместитель	Электронные эффекты		Суммарное электронное влияние заместителя в сопряженных системах
	индуктивный	мезомерный	
Алкил ( $-\text{CH}_3$ , $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т.д.)	+ I	-	Электронодоноры
$-\text{NH}_2$ , $-\text{NAlk}$ , $-\text{NAlk}_2$	- I	+ M	Электронодоноры (+M >> -I)
$-\text{OH}$	- I	+ M	Электронодонор (+M > -I)
Алкокси ( $-\text{OCH}_3$ , $-\text{OC}_2\text{H}_5$ и т.д.)	- I	+ M	Электронодоноры (+M > -I)
Галогены	- I	+ M	Электроноакцепторы (-I > +M)
$-\text{NO}_2$	- I	- M	Электроноакцептор
$-\text{COOH}$	- I	- M	Электроноакцептор
$-\text{SO}_3\text{H}$	- I	- M	Электроноакцептор
$-\text{C}=\text{O}$	- I	- M	Электроноакцептор

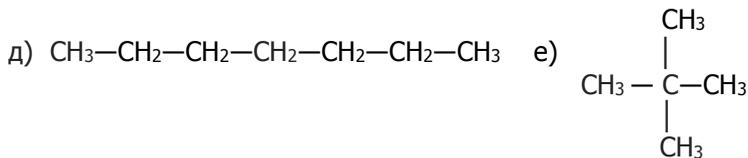
## Вопросы для контроля

1. Кто и когда создал теорию химического строения органических соединений?
2. Назовите основные положения теории химического строения органических соединений.
3. Что такое химическое строение веществ? Объясните на примере.
4. Назовите типы углерод - углеродный цепей.
5. Какие атомы углерода называются : а) первичными; б) вторичными; в) третичными; г) четвертичными?
6. Что такое изомерия? Назовите типы изомерии.
7. Приведите примеры взаимного влияния атомов или групп атомов в молекулах органических соединений.

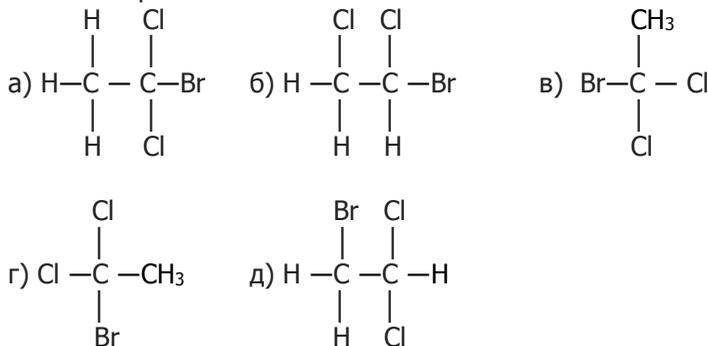
## Задачи для самостоятельной работы

1. Укажите изомеры среди следующих веществ:

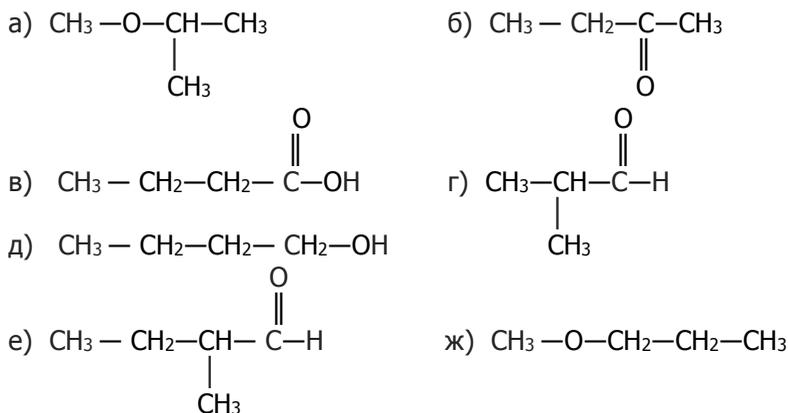




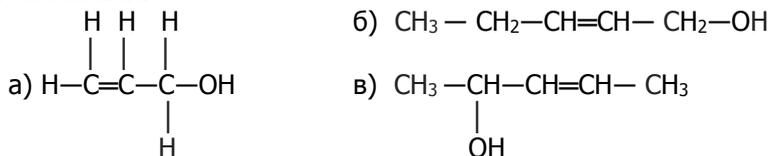
2. Укажите, сколько различных соединений обозначено представленными формулами и какие из этих соединений являются изомерами:



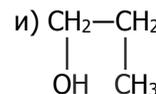
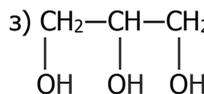
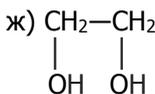
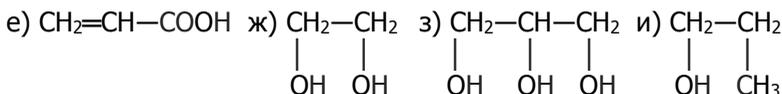
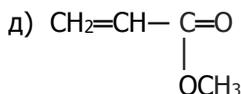
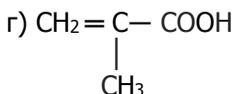
3. Укажите, какие из следующих веществ являются изомерами:



4. Какие из приведенных веществ являются изомерами, а какие — гомологами:



## Органическая химия



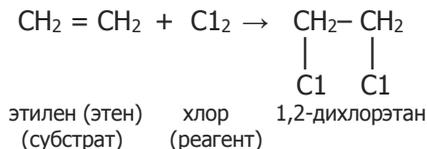
### 1.3. Типы и механизмы реакций в органической химии

Типы реакций в органической химии

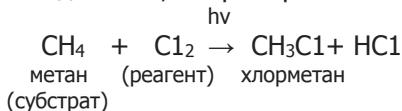
Органические реакции можно классифицировать по разным признакам.

**I. По характеру химических превращений различают следующие типы реакций.**

**1. Реакции присоединения.** В ходе этих реакций к молекуле органического вещества (субстрата) присоединяется молекула реагента, в результате образуется молекула нового органического соединения. Реакции присоединения возможны для субстратов, молекулы которых содержат кратные связи, например:

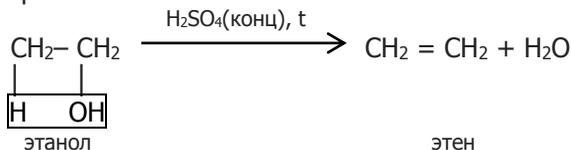


**2. Реакции замещения.** В этих реакциях атомы или атомные группы в молекулах органических веществ замещаются на атомы или группы атомов, входящие в состав молекул реагентов. В результате образуются новое органическое и новое неорганическое соединения, например:

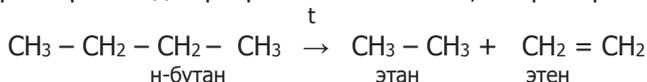


**3. Реакции отщепления.** Эти реакции обратны реакциям присоединения: от молекулы органического вещества отщепляется какая-либо малая молекула ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и т.д.) в результате образуется новое органическое соединение. В большинстве случаев реакции отщепления приводят к

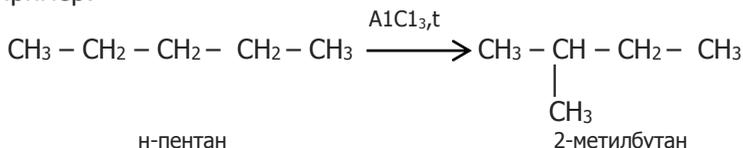
образованию дополнительной связи между атомами углерода, например:



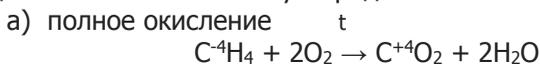
**4. Реакции разложения.** К ним относятся реакции, в ходе которых происходит разрыв C—C – связей, например:



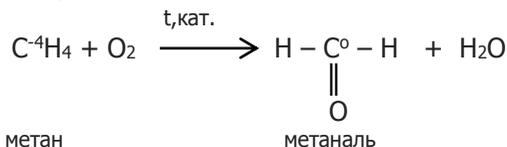
**5. Реакции изомеризации.** Это химические реакции, в результате которых происходит изменение взаимного расположения атомов или кратных связей в молекуле, например:



**6. Реакции окисления.** Признаком окисления органических веществ является повышение степени окисления входящих в их состав атомов углерода:

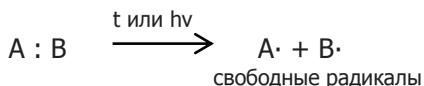


б) неполное окисление



**II. По способу разрыва ковалентных связей в молекулах реагирующих веществ.**

1. Гомолитический (свободнорадикальный) разрыв связей



Под действием света или высокой температуры малополярные ковалентные связи разрываются. Образующиеся частицы с неспаренными электронами называются свободными радикалами. Эти частицы обладают большой энергией, очень активны.

2. Гетеролитический (ионный) разрыв связей



Образующиеся органические ионы возникают только в момент реакции.

В гомолитических (свободнорадикальных) реакциях реагент, т.е. вещество, взаимодействующее с субстратом, является свободным радикалом ( $\cdot Cl$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $\cdot C(CH_3)_3$ )

В гетеролитических реакциях реагенты в зависимости от свойств подразделяются на нуклеофильные и электрофильные.

**Нуклеофильными реагентами – нуклеофилами** – называются частицы с электронодонорными свойствами (анионы, молекулы), которые отдают свою пару электронов на образование новой связи ( $:NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HO^-$ ,  $RO^-$ ,  $CN^-$ ,  $Cl^-$ ,  $:NR_3$ ).

**Электрофильными реагентами – электрофилами** – называются частицы с электроноакцепторными свойствами, которые при образовании новой связи присоединяют пару электронов субстрата ( $H^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $HSO_3^+$ , галогены).

### Механизмы органических реакций

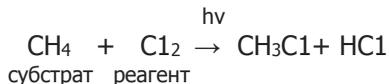
Механизм реакции – это совокупность стадий, в результате которой исходные вещества превращаются в продукты реакции.

Характеризуя механизм сложной реакции, указывают его главную особенность: способ разрыва химических связей и характер реагента.

1. Гомолитический (радикальный) механизм.

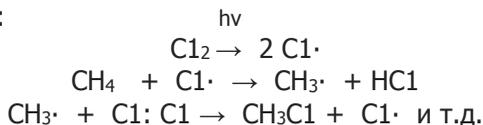
Радикальные реакции обычно протекают по цепному механизму: свободный радикал генерируется на каждой ступени, продолжая реакцию. Теорию цепных реакций разработал русский ученый Н.Н.Семенов.

Примером реакции радикального замещения является хлорирование метана:

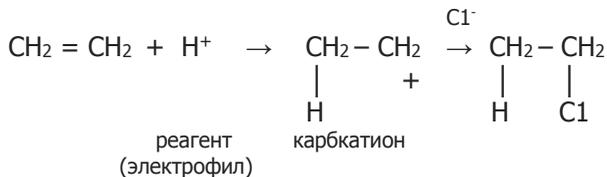
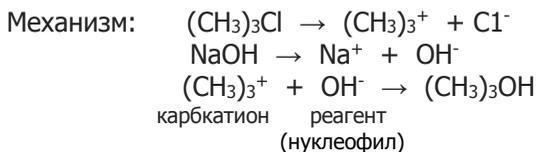
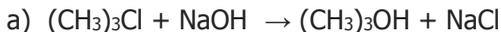


## Органическая химия

Механизм:



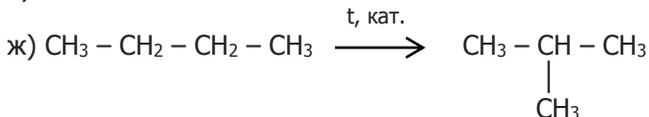
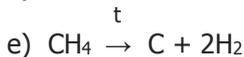
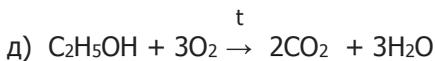
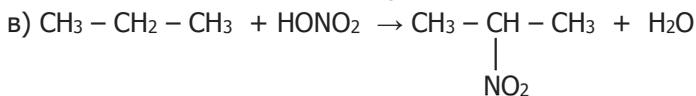
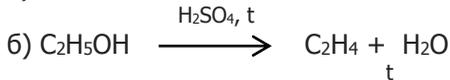
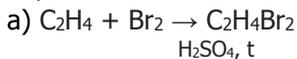
2. Гетеролитический (ионный) механизм. Рассмотрим реакции нуклеофильного замещения и электрофильного присоединения:


**Вопросы для контроля**

1. Как классифицируют органические реакции по характеру химических превращений?
2. Каковы способы разрыва связей в молекулах органических веществ?
3. Какие частицы образуются при гомолитическом и гетеролитическом разрыве связей?
4. Какие реагенты называются : а) радикальными; б) нуклеофильными; в) электрофильными?
5. Что такое механизм реакции? Какие механизмы вы знаете?

**Задания для самостоятельной работы**

1. Укажите, к какому типу относится каждая из следующих реакций:



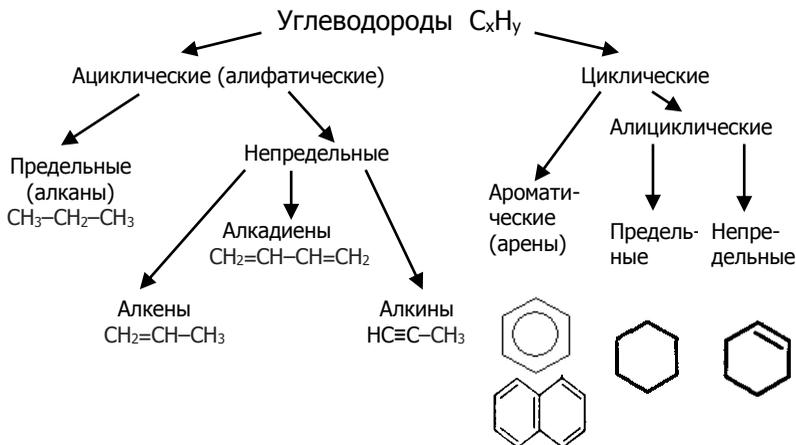
2. Какие из следующих реагентов являются:

а) нуклеофильными; б) электрофильными:  
 $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{N}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $^+\text{NO}_2$ ,  $^+\text{SO}_3$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $^+\text{NO}$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  
 $\text{BF}_3$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $^-\text{CN}$  ?

## 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

### 2.1. Предельные, или насыщенные углеводороды: алканы

Общая классификация углеводородов может быть представлена схемой:



Алканы – это углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и связаны друг с другом только  $\sigma$ -связями. Общая формула алканов  $C_n H_{2n+2}$  ( $n \geq 1$ ).

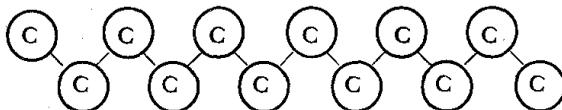
#### Пространственное и электронное строение молекул алканов

Каждый атом углерода в молекуле алкана связан простыми связями с четырьмя атомами (C или H) и не может присоединять другие атомы. Поэтому алканы и называют предельными или насыщенными углеводородами:



Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии, каждый из атомов углеродной цепи образует связи, направленные от центра (углеродный атом) к углам тетраэдра, т.е. под углом  $109^\circ 28'$  друг к другу. Углеродная цепь в алканах построена зигзагообразно (зигзаг):

## Органическая химия



Длина связи С–С в предельных углеводородах равна 0,154 нм (1 нм =  $10^{-9}$  м).

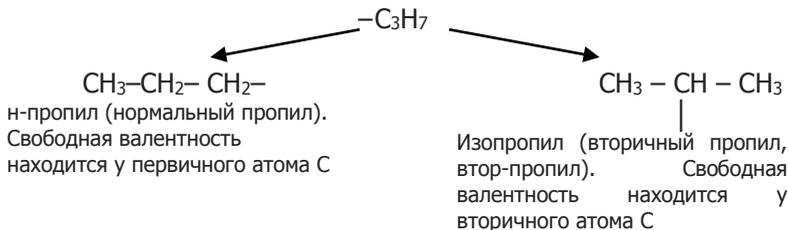
Ниже приведены первые десять членов гомологического ряда алканов.

## Гомологический ряд алканов и алкилов

Молекулярная формула алкана $C_n H_{2n+2}$	Название алкана	Молекулярная формула одновалентного углеводородного радикала (алкила) $C_n H_{2n+1}^*$	Название алкила (алкильного радикала)
$CH_4$	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	$-C_5H_{11}$	Пентил (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

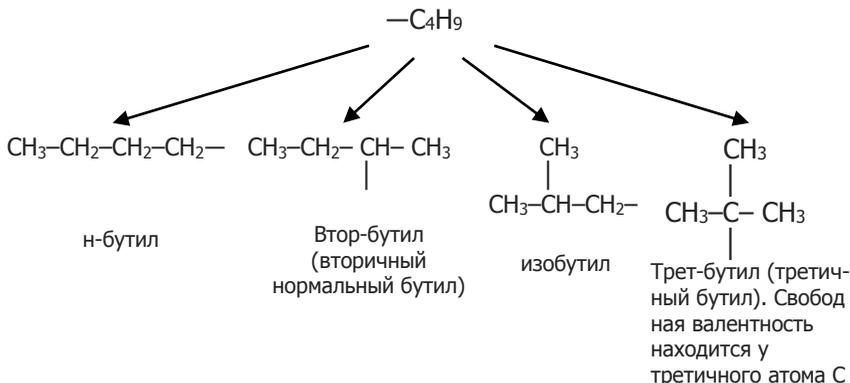
\* Получается при отнятии одного атома водорода от молекулы алкана

\*\* Существует в виде двух изомеров:

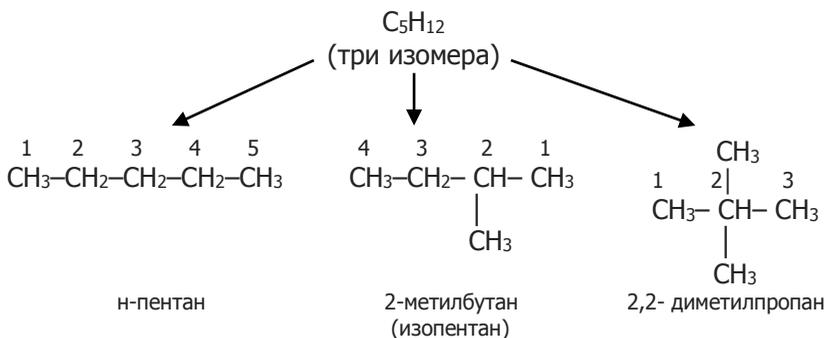
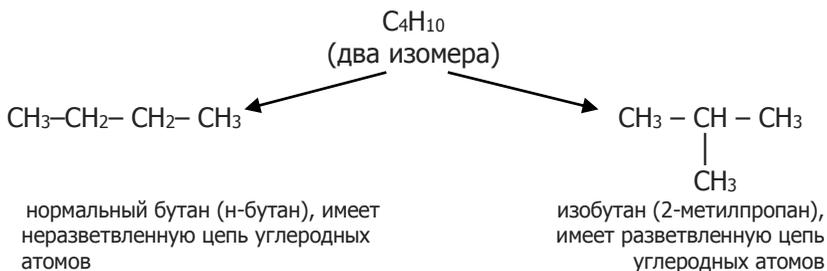


\*\*\* Существует в виде четырех изомеров

## Органическая химия


**Изомерия и номенклатура алканов**

Возможна только **изомерия цепи**. Первые три члена гомологического ряда алканов ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) изомеров не имеют.



## Органическая химия

## Правила образования названий разветвленных алканов по международной номенклатуре (ИЮПАК)

Найти самую длинную (главную) неразветвленную цепь углеродных атомов	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \boxed{\text{CH}} - \text{CH}_3 \\    \\  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{4 «C»}  \end{array}  $ $  \begin{array}{c}  \boxed{\text{CH}_3} - \boxed{\text{CH}_2} - \boxed{\text{CH}_2} - \boxed{\text{CH}} - \boxed{\text{CH}_3} \\    \\  \text{C}_2\text{H}_5 \\  \text{5 «C»}  \end{array}  $ $  \begin{array}{c}  \boxed{\text{CH}_3} - \boxed{\text{CH}_2} - \boxed{\text{CH}_2} - \boxed{\text{CH}} - \text{CH}_3 \\    \\  \boxed{\text{C}_2\text{H}_5} \\  \text{6 «C»}  \end{array}  $ Таким образом, в данном соединении главная цепь содержит 6 углеродных атомов
Пронумеровать атомы углерода главной цепи. Номер атома углерода, у которого находится заместитель (алкильный радикал), должен быть наименьшим	$  \begin{array}{c}  \boxed{6} \quad \boxed{5} \quad \boxed{4} \quad \boxed{3} \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\    \\  \boxed{2} \text{ CH}_2 \\    \\  \boxed{1} \text{ CH}_3  \end{array}  $
Указать положение заместителя (номер атома углерода, у которого находится алкильный радикал)	$  \begin{array}{c}  \boxed{3} \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \boxed{\text{CH}_3} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ 3- ...
Назвать алкильный радикал	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \boxed{\text{CH}_3} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ 3- метил...
Назвать алкан, соответствующий главной цепи	$  \begin{array}{c}  \boxed{6} \quad \boxed{5} \quad \boxed{4} \quad \boxed{3} \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\    \\  \boxed{2} \text{ CH}_2 \\    \\  \boxed{1} \text{ CH}_3  \end{array}  $ 3- метилгексан

## Органическая химия

<p>В молекуле с несколькими одинаковыми заместителями нужно указать положение каждого заместителя. Сумма номеров положений заместителей должна иметь наименьшее значение. Число одинаковых заместителей обозначают греческими числительными: ди- (два), три- (три), тетра- (четыре), пента- (пять) и т.д.</p>	<div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{ccccccccc}  &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; &amp; &amp; \\  1 &amp; 2 &amp; 3 &amp; 4 &amp; 5 &amp; &amp; &amp; &amp; \\  \text{CH}_3 &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{C} &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH}_3 \\  &amp; &amp; &amp; &amp;   &amp; &amp; &amp; &amp; \\  &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; &amp; &amp;   \end{array}  </math> <p>3,3-диметилпентан</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{ccccccccc}  1 &amp; 2 &amp; 3 &amp; 4 &amp; 5 &amp; 6 &amp; &amp; &amp; \\  \text{CH}_3 &amp; - &amp; \text{CH} &amp; - &amp; \text{CH} &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH} &amp; - &amp; \text{CH}_3 \\  &amp; &amp;   &amp; &amp;   &amp; &amp; &amp; &amp;   &amp; &amp; \\  &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp;   \end{array}  </math> <p>2,3,5-триметилгексан</p> </div>
<p>Разные заместители называют в алфавитном порядке. Сумма номеров положений заместителей минимальная.</p>	<div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{cccccccc}  1 &amp; 2 &amp; 3 &amp; 4 &amp; 5 &amp; 6 &amp; 7 &amp; 8 \\  \text{CH}_3 &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH} &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH} &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH}_2 &amp; - &amp; \text{CH}_3 \\  &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp;   &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp;   &amp; &amp; \\  &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_2} &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; \\  &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp;   &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; \\  &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; \boxed{\text{CH}_3} &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp; &amp;   \end{array}  </math> <p>5-метил-3-этилоктан</p> </div>

**Физические свойства алканов**

$\text{CH}_4 \dots \text{C}_4\text{H}_{10}$   
газы (без запаха)

$\text{C}_5\text{H}_{12} \dots \text{C}_{15}\text{H}_{32}$   
жидкости (имеют запах)

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$   
твердые вещества  
(без запаха)

$t_{\text{кип}}$  и  $t_{\text{пл}}$  увеличиваются

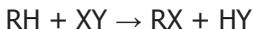
Алканы – бесцветные вещества, легче воды, плохо растворяются в воде.

**Химические свойства алканов**

Тривиальное (историческое) название алканов – парафины – означает «не имеющие сродства». Алканы химически мало активны. Низкая реакционная способность алканов обусловлена большой прочностью связей C—C и C—H в их молекулах.

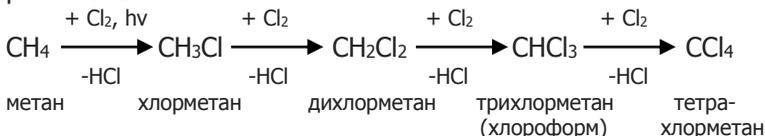
Для алканов наиболее характерны реакции замещения. В этих реакциях происходит гомолитическое расщепление ковалентных связей, т.е. они осуществляются по свободнорадикальному (цепному) механизму.

## I. Реакции замещения (разрыв связей C—H)



1. Галогенирование – замещение атома водорода атомом галогена – F, Cl, Br с образованием галогеналкана RHal.

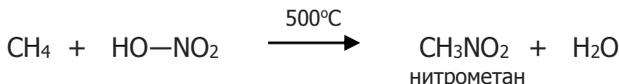
Алканы очень активно реагируют с фтором. Хлорирование протекает под действием света и является свободнорадикальной реакцией (механизм этой реакции рассмотрен на занятии 3). В молекуле метана атомы хлора могут заместить от одного до четырех атомов водорода в зависимости от соотношения реагентов:



Реакция с бромом протекает при тех же условиях намного медленнее, чем с хлором.

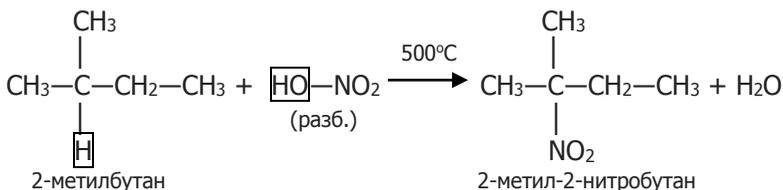
2. Нитрование – замещение атома водорода нитрогруппой  $-\text{NO}_2$  с образованием нитроалканов  $\text{R}-\text{NO}_2$ . Нитрующий реагент – азотная кислота  $\text{HNO}_3$  ( $\text{HO}-\text{NO}_2$ ).

а) Нитрование азотной кислотой в газовой фазе при  $400-500^\circ\text{C}$



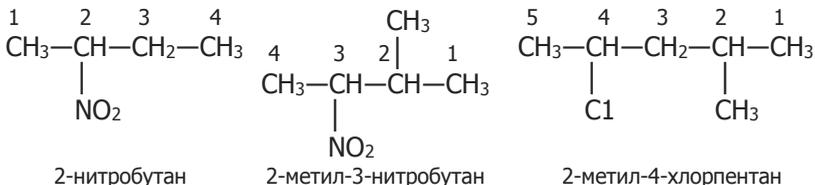
б) Нитрование разбавленной  $\text{HNO}_3$  при  $140^\circ\text{C}$  и повышенном или нормальном давлении (реакция М.И.Коновалова)

В результате реакции образуется смесь изомерных нитросоединений. Наиболее легко замещаются атомы водорода у третичного атома углерода, труднее – у вторичного, наиболее трудно – у первичного:



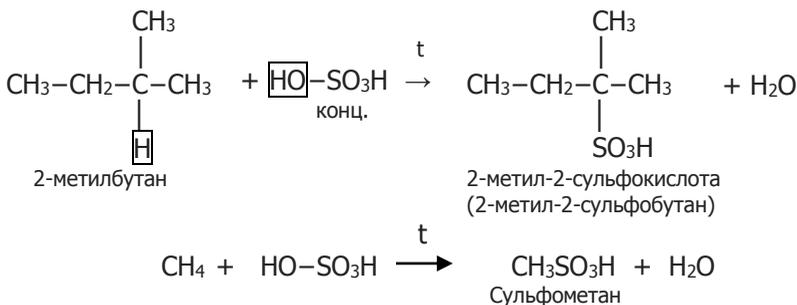
### Номенклатура нитро- и галогеналканов

В основе названия нитро- или галогеналкана лежит название самой длинной неразветвленной цепи. Заместители перечисляют в алфавитном порядке. Атомы С нумеруют так, чтобы заместитель, который пишется первым, имел меньший номер:



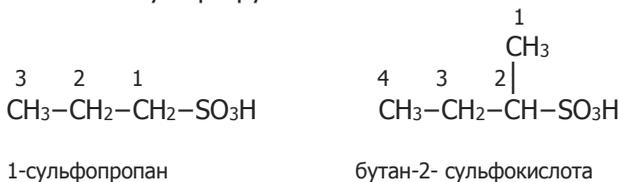
3. Сульфирование – замещение атома водорода сульфогруппой  $-\text{SO}_3\text{H}$  с образованием алкансульфоокислот  $\text{RSO}_3\text{H}$ . Сульфорирующий реагент – серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HO}-\text{SO}_3\text{H}$ ).

Сульфирование алканов происходит при действии очень концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при небольшом нагревании. Наиболее легко замещается атом водорода у третичного атома углерода:



### Номенклатура сульфопроизводных алканов

К названию соответствующего алкана нужно прибавить приставку «сульфо-» или окончание «сульфоокислота» с указанием положения сульфогруппы:

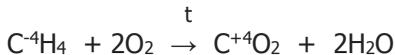


## II. Реакции окисления

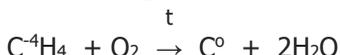
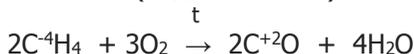
При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

1. Окисление кислородом воздуха при высоких температурах (горение):

а) полное окисление (избыток  $\text{O}_2$ ) с образованием углекислого газа и воды

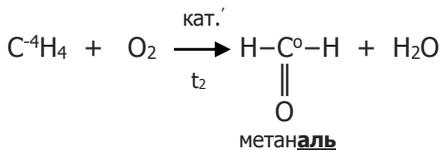
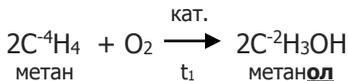


б) неполное окисление (недостаток  $\text{O}_2$ )



2. Окисление кислородом воздуха при невысоких температурах в присутствии катализаторов (неполное каталитическое окисление). В результате могут образоваться альдегиды  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ , кетоны  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ , спирты  $\text{ROH}$ ,

карбоновые кислоты  $\text{RCOOH}$ .



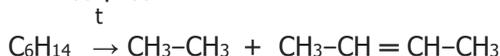
## III. Термические превращения алканов

1. Крекинг (от англ. cracking - расщепление) – это разрыв связей  $\text{C}-\text{C}$  в молекулах алканов с длинными углеродными цепями, в результате которого образуются алканы и алкены с меньшим числом атомов углерода.

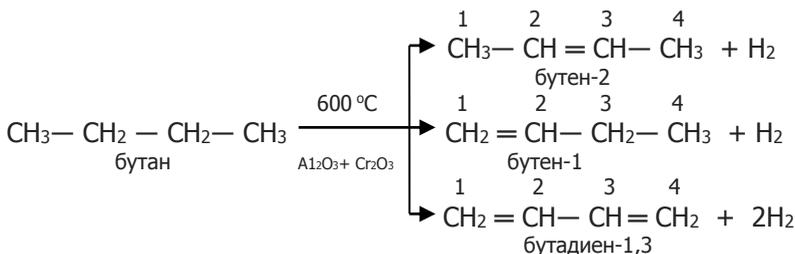
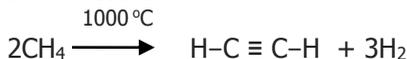
## Органическая химия

Различают крекинг термический (пиролиз,  $t = 450-700^{\circ}\text{C}$ ) и каталитический ( $t = 400-500^{\circ}\text{C}$ , катализаторы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

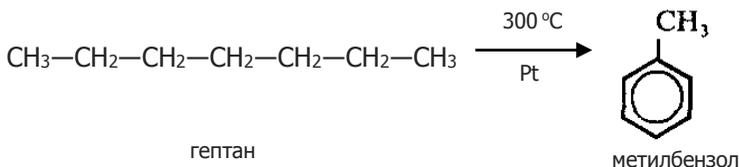
При крекинге н-гексана среди прочих могут образоваться следующие углеводороды:



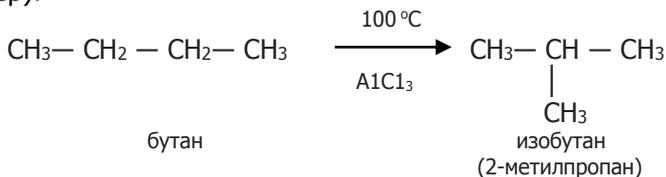
2. Дегидрирование – отщепление водорода. Метан при дегидрировании образует этин (ацетилен), а гомологи метана – алкены, алкадиены или их смеси:



3. Дегидроциклизация (ароматизация, дегидрирование алканов с образованием ароматических соединений):



4. Изомеризация (превращение химического соединения в его изомер):



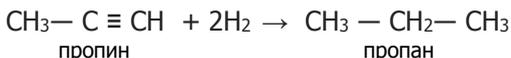
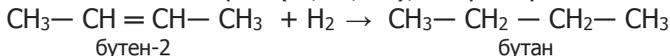
## Органическая химия

**Получение алканов**

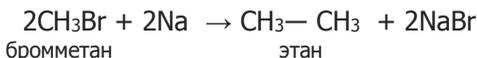
В промышленных масштабах алканы или их смеси получают из природного газа, нефти и нефтяного газа. Природный газ содержит до 99% метана. В состав нефти входят алканы от  $C_5H_{12}$  до  $C_{30}H_{62}$ .

К синтетическим методам получения алканов относятся.

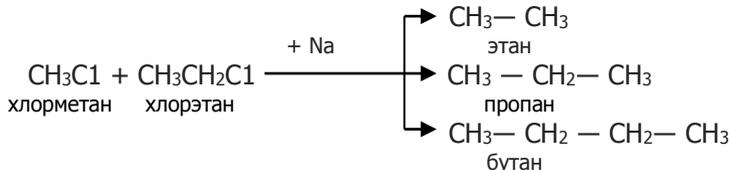
1. Гидрирование ненасыщенных углеводородов в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd), например:



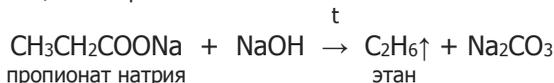
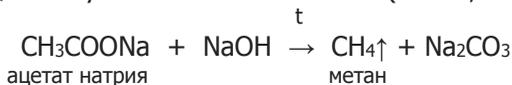
2. Взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием (**реакция Вюрца**). При этом из галогеналкана образуется алкан с удвоенным числом атомов углерода, например:



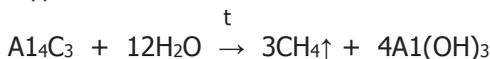
Если взять два разных галогеналкана, то получится смесь алканов:



3. Сплавление солей карбоновых кислот с твердыми щелочами. При этом образуется алкан, содержащий на один атом углерода меньше, чем в исходной соли. Данный способ применим для получения низших алканов (метан, этан):

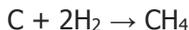


Лабораторным способом получения метана является гидролиз карбида алюминия:

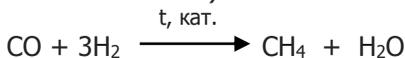


## Органическая химия

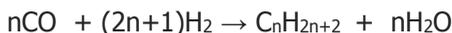
В промышленности метан получают синтезом из углерода и водорода при 400-500°C и повышенном давлении в присутствии катализатора:



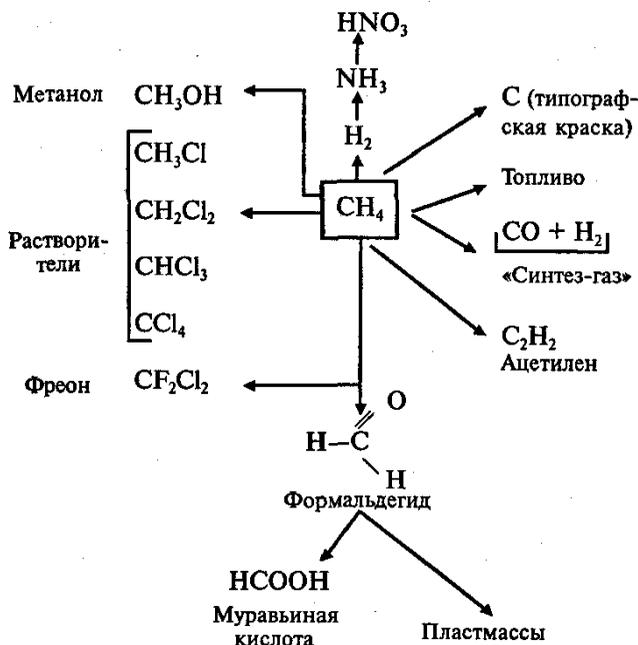
а также синтезом из смеси оксида углерода (II) и водорода (эта смесь называется синтез-газом):



Аналогичным способом можно получать и другие алканы, общая схема:



## Применение метана



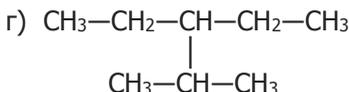
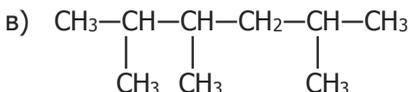
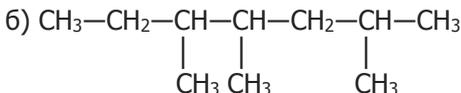
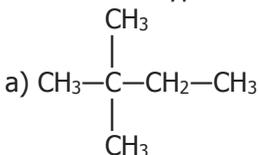
## Вопросы для контроля

1. Назовите типы углеводородов.
2. Какие углеводорода называются предельными? Приведите примеры предельных углеводородов.

3. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в алканах? Укажите тип гибридизации орбиталей атома углерода в предельных углеводородах.
4. Какую геометрическую форму имеет молекула метана? Укажите значение угла между связями в этой молекуле.
5. Назовите первые десять членов гомологического ряда алканов и соответствующие им одновалентные радикалы.
6. Какой тип изомерии существует в ряду алканов? Какие алканы не имеют изомеров?
7. Какой тип реакции характерен для алканов? Почему?
8. Что такое галогенирование, нитрование, сульфирование?
9. Объясните механизм цепной реакции.
10. Какие продукты могут быть получены при окислении метана?
11. Что такое крекинг?
12. Что такое дегидрирование, дегидроциклизация, изомеризация?
13. Какими способами можно получать метан и его гомологи?

### Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие алканы по международной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы следующих алканов:

- а) 2,5-диметилгексан; б) 2-метил-3-этилпентан;
  - в) 4-изопропил-3-этилгептан; г) 3,3,5,5-тетраметилоктан;
  - д) 5-изобутил-4-этилдекан; е) 4-вторбутил-2-метилгептан.
- Укажите изомеры среди этих веществ.

3. Напишите структурные формулы всех алканов с молекулярной формулой  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и назовите их по международной номенклатуре. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.

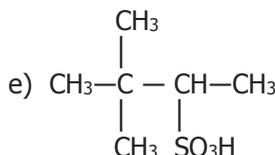
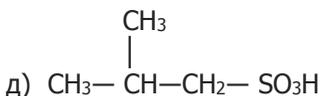
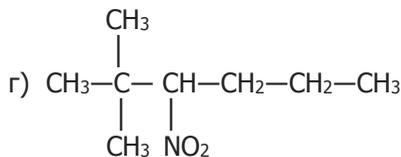
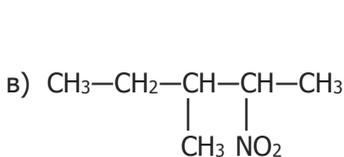
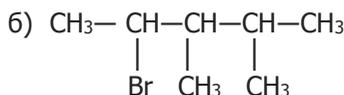
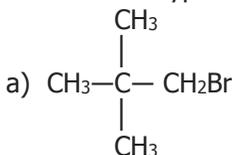
## Органическая химия

4. Как можно получить следующие углеводороды, используя реакцию А.Вюрца: а) 2,6-диметилгептан; б) 2,8-диметилнонан; в) 3,4-диметилгексан; г) октан?

5. Напишите уравнения реакций получения гексана из следующих соединений:



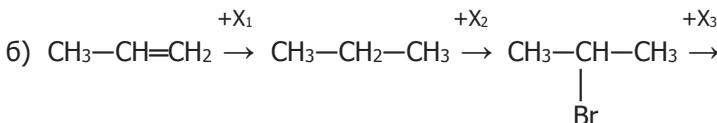
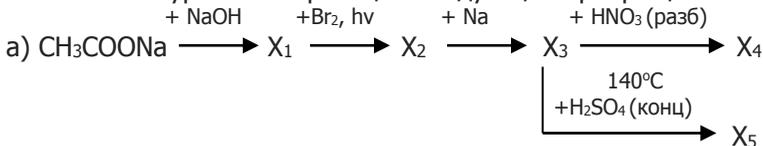
6. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:

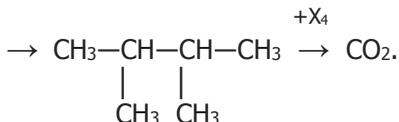


7. Напишите реакции хлорирования, сульфирования и нитрования (по Коновалову) 2-метилпропана. Назовите продукты.

8. Напишите уравнения реакций термических превращений гексана, которые происходят: а) при крекинге; б) при дегидрировании; в) при дегидроциклизации; г) при изомеризации.

9. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



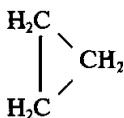


Назовите продукты реакций.

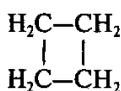
## 2.2. Предельные углеводороды: циклоалканы

Циклоалканы (циклопарафины) – это насыщенные углеводороды, содержащие цикл из 3,4,5,6 атомов углерода и более.

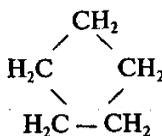
Простейшие циклоалканы (без боковых цепей):



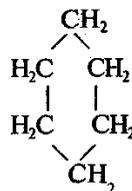
циклопропан



циклобутан



циклопентан

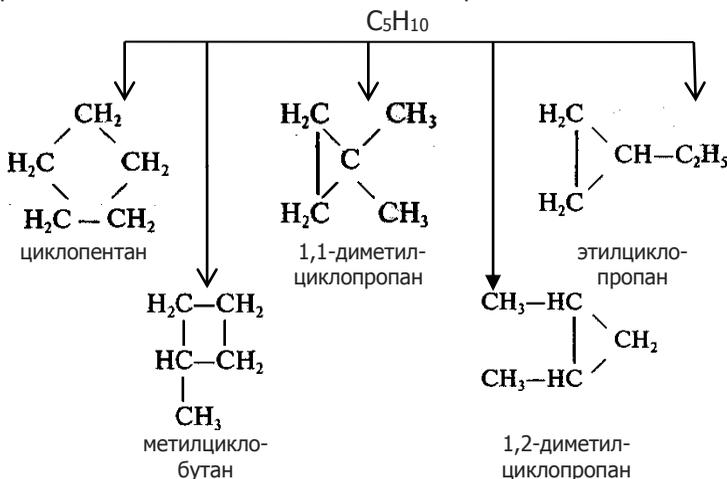


циклогексан

Общая формула гомологического ряда циклоалканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n \geq 3$ ).

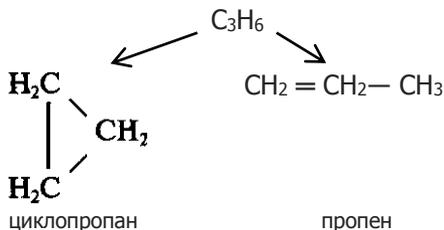
### Изомерия и номенклатура

Для циклоалканов характерна изомерия углеродного скелета (структурная изомерия). Она обусловлена размером цикла и положением заместителей в цикле:



## Органическая химия

Циклоалканы изомерны соответствующим алкенам, например:



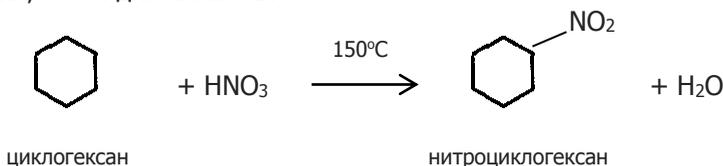
Названия циклоалканов строятся путем добавления приставки цикло- к названию алкана с соответствующим числом атомов углерода.

**Физические свойства**

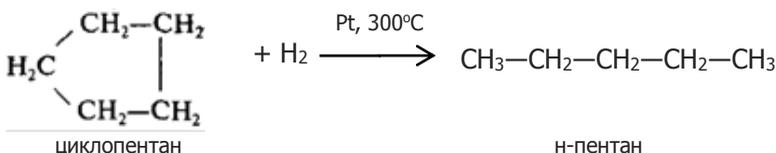
Циклопропан, циклобутан – газообразные вещества. Циклопентан, циклогексан – жидкие вещества, высшие циклоалканы – твердые вещества. Все циклоалканы плохо растворимы в воде.

**Химические свойства**

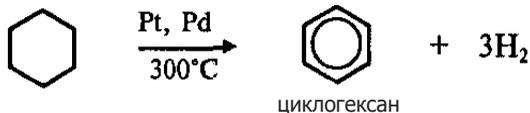
Для циклоалканов с четырех-, пяти- и шестичленными циклами реакционная способность связей С–Н мало отличается от таковой в алканах. Для них характерны присущие алканам свободнорадикальные реакции замещения водорода (галогенирование, нитрование), которые протекают в тех же условиях, что и для алканов:



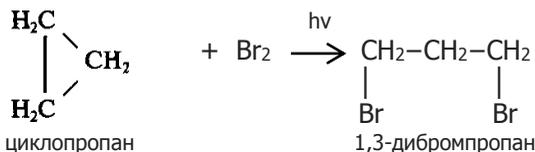
Все циклоалканы в отличие от алканов присоединяют водород. При этом чем больше размер цикла, тем в более жестких условиях протекает реакция:



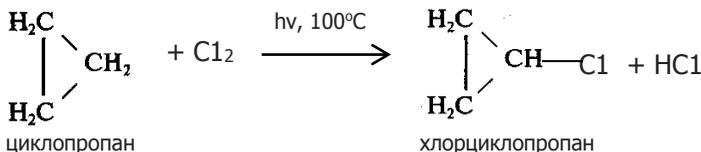
Для циклогексана возможна реакция дегидрирования с образованием ароматического углеводорода – бензола:



Циклопропан проявляет специфические свойства, сходные со свойствами алкенов: присоединяет бром, водород, галогеноводороды. Эти реакции сопровождаются раскрытием цикла:

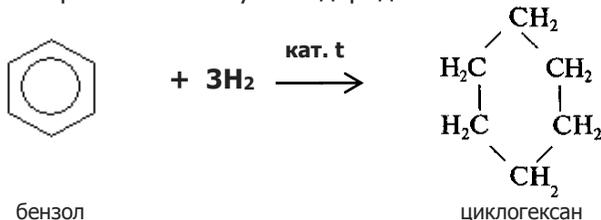


Однако взаимодействие с хлором протекает как реакция замещения:

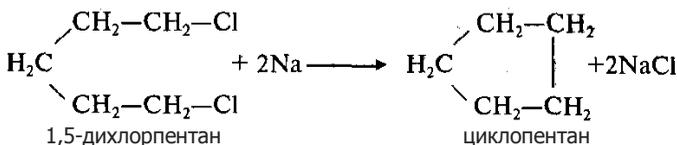


### Получение

1. Из нефти (входят в состав нафтеновых нефтей).
2. Из ароматических углеводородов:



3. Из дигалогенпроизводных углеводородов:



### Вопросы для контроля

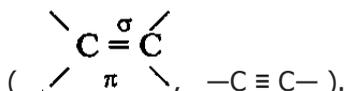
1. Какие соединения называются циклоалканами?
2. Какие виды изомерии характерны для циклоалканов?
3. Как строятся названия циклоалканов?
4. Какие реакции возможны для циклоалканов в отличие от алканов?

### Задания для самостоятельной работы

1. Приведите общую формулу циклоалканов.
2. Назовите простейшие циклоалканы.
3. Назовите способы получения циклоалканов.

## 2.3. Непредельные углеводороды: алкены (этиленовые углеводороды)

Непредельные или ненасыщенные углеводороды содержат кратные углерод-углеродные связи

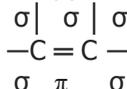


Алкены – это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в  $sp^2$  – гибридизации и связаны друг с другом двойной связью. Общая формула гомологического ряда алкенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n \geq 2$ ).

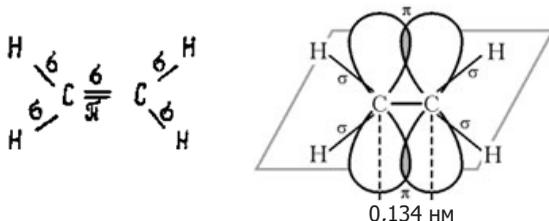
Первым членом гомологического ряда алкенов является этилен (этен)  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

### Пространственное и электронное строение молекулы этилена

Каждый атом углерода у двойной углерод - углеродной связи соединен с тремя другими атомами и может присоединять еще один атом:



Длина связи  $\text{C} = \text{C}$  в алкенах равна 0,134 нм:



## Органическая химия

В молекуле этилена каждый атом углерода образует с помощью трех  $sp^2$  – гибридных орбиталей три  $\sigma$ -связи (одна связь C—C и две связи C—H), расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Негибридные p-орбитали атомов углерода, перекрываясь в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\sigma$ -связей, образуют  $\pi$ -связь.

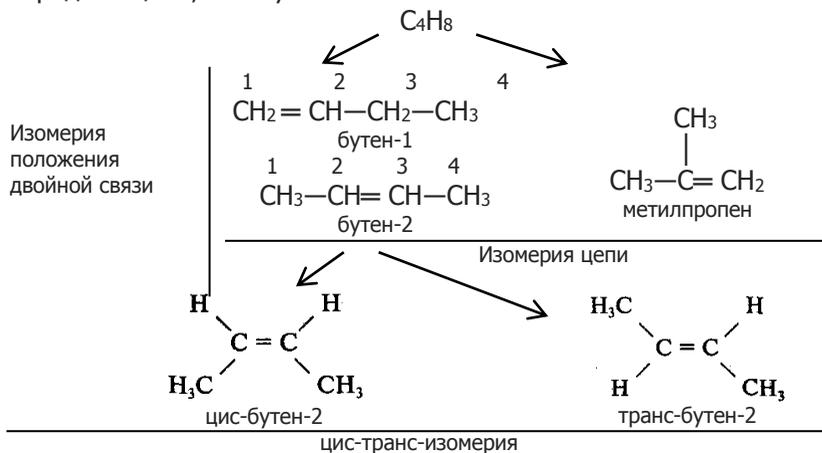
Ниже приведены простейшие представители алкенов  
Гомологический ряд алкенов

Молекулярная формула алкена $C_nH_{2n}$	Название алкена	
	международная номенклатура	тривиальное (традиционное)
$C_2H_4$	Этен*	Этилен
$C_3H_6$	Пропен	Пропилен
$C_4H_8$	Бутен	Бутилен
$C_5H_{10}$	Пентен	Амилен

\*Одновалентный радикал этена называется винилом:  $CH_2=CH-$ .

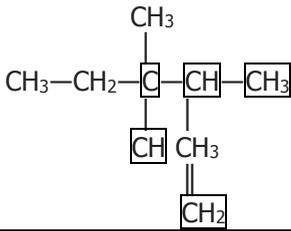
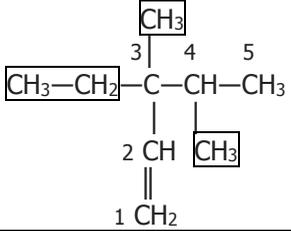
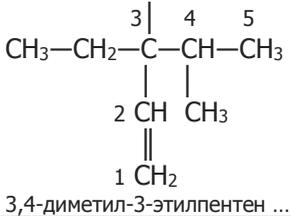
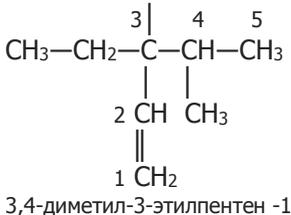
Два первых члена гомологического ряда – этен и пропен – изомеров, относящихся к классу алкенов, не имеют.

Изомерия алкенов начинается с третьего члена гомологического ряда бутена, у которого присутствуют все перечисленные виды изомерии алкенов. Цис-транс-изомерия возможна только для бутена, содержащего двойную связь в середине цепи, т.е. бутена-2.



Алкены изомерны другому классу соединений – циклоалканам.

## Правила составления названий алкенов по международной номенклатуре

Найти наиболее длинную (главную) цепь углеродных атомов, которая содержит двойную связь и наибольшее число заместителей (ответвлений)	
Пронумеровать атомы углерода главной цепи так, чтобы атом «С», у которого начинается двойная связь, имел наименьший номер	
Назвать заместители (алкильные радикалы) в алфавитном порядке и алкен, соответствующий главной цепи	
Цифрой указать положение двойной связи после названия главной цепи	

**Физические свойства**

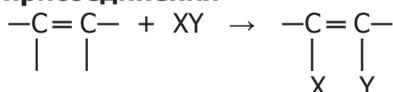
Физические свойства алкенов сходны со свойствами алканов. Низшие представители при обычных условиях являются газами, средние – жидкостями, высшие – твердыми веществами. Все алкены плохо растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

### Химические свойства

Алкены обладают большей реакционной способностью, чем алканы. Это обусловлено наличием в их молекулах двойной связи ( $-\text{C}=\text{C}-$ ).  $\pi$ -связь менее прочная, чем  $\sigma$ -связь.

Она легко разрушается под действием различных реагентов. Освободившиеся в результате разрыва  $\pi$ -связи валентности углеродных атомов используются для присоединения атомов или групп атомов молекулы реагента. Для алкенов характерны реакции присоединения.

#### I. Реакции присоединения



Наиболее характерны для алкенов реакции электрофильного присоединения, протекающие через стадию образования карбокатиона или мостикового иона:

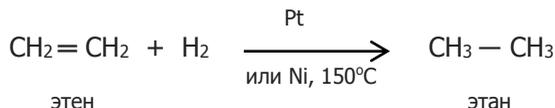
а) электрофильный реагент диссоциирует на ионы  
 $\text{XY} = \text{X}^+ + \text{Y}^-$



б) электрофильный реагент не диссоциирует предварительно на ионы

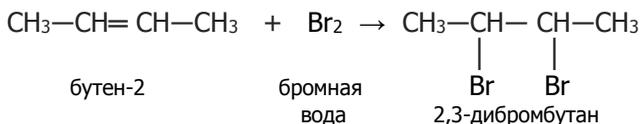


1. Присоединение водорода ( $+\text{H}_2$ ) – гидрирование, образуются алканы:



2. Присоединение галогенов ( $+\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ ) – галогенирование, образуются дигалогеналканы:

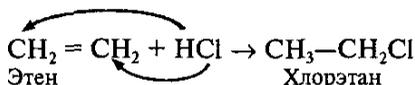
## Органическая химия



Бромная вода (раствор  $\text{Br}_2$  в воде) имеет бурый цвет. При взаимодействии с алкенами бромная вода обесцвечивается, поэтому реакция с бромной водой используется для идентификации алкенов.

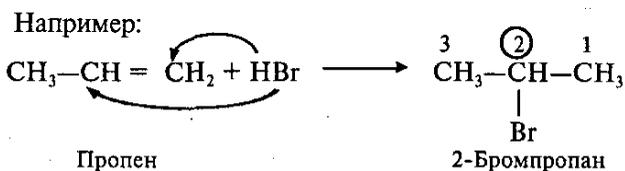
Реакции, которые используются для идентификации различных веществ, называются **качественными реакциями**. Реакция с бромной водой является качественной реакцией на все непредельные углеводороды, в том числе на алкены.

3. Присоединение галогеноводорода (+  $\text{HHal}$ ) – гидрогалогенирование, образуются моногалогеналканы:

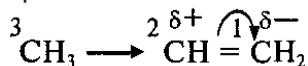


Присоединение галогеноводорода к несимметричным алкенам происходит по правилу В.В.Марковникова.

**Правило В.В.Марковникова.** При взаимодействии веществ типа  $\text{HX}$  ( $\text{X}=\text{Hal}$ ,  $\text{OH}$  и т.д.) с несимметричными алкенами атом водорода присоединяется к тому атому углерода у кратной связи, который связан с большим числом атомов водорода.



Ориентация присоединения объясняется поляризацией молекулы несимметричного алкена в результате действия индуктивного эффекта. Алкильные группы как электронодонорные заместители смещают электронную плотность следующим образом:



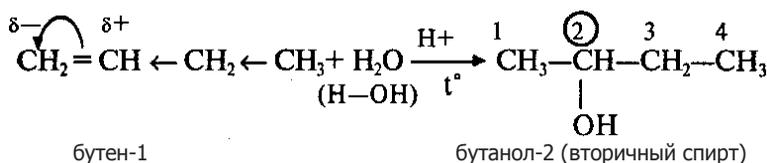
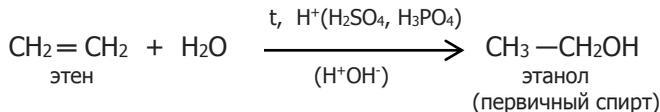
В результате на атоме  $\text{C}(1)$  возникает частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , а на атоме  $\text{C}(2)$  – частичный

## Органическая химия

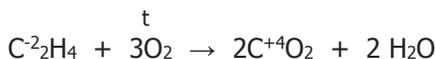
положительный заряд  $\delta+$ . При присоединении галогеноводорода протон  $H^+$  присоединяется к атому C(1), несущему частичный отрицательный заряд.

4. Присоединение воды ( $+H_2O$ ) – гидратация, образуются предельные одноатомные спирты (алканолаы ( $C_nH_{2n+1}OH$ )).

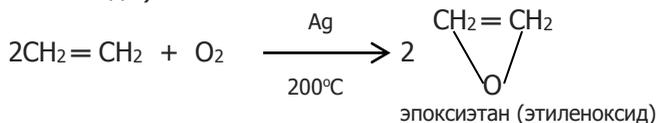
Присоединение воды происходит по правилу Марковникова


**II. Реакции окисления**

1. Горение

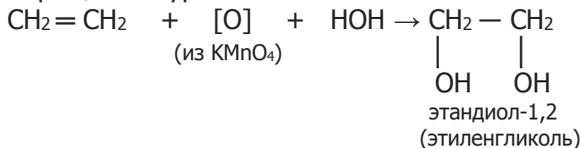


2. Взаимодействие с  $O_2$  в присутствии катализатора (образуются эпоксидаы)

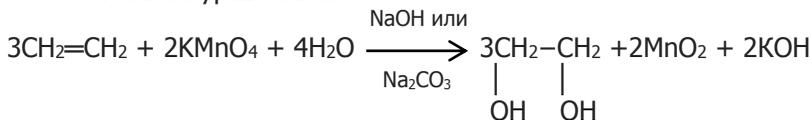


3. Неполное окисление под действием окислителей типа  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ . При действии разбавленного водного раствора  $KMnO_4$  в щелочной среде происходит гидроксильрование алкенов (введение гидроксогруппы) с образованием диолов (**реакция Е.Е.Вагнера**). Раствор  $KMnO_4$  обесцвечивается.

Упрощенное уравнение:



Полное уравнение:



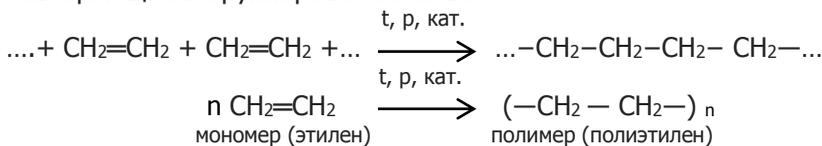
Реакция с  $\text{KMnO}_4$  является качественной реакцией на непредельные углеводороды, в том числе на алкены.

### III. Реакции полимеризации.

Процесс полимеризации алкенов открыт А.М.Бутлеровым.

**Полимеризацией** называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счет разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера).

**ВМС (полимеры)** – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат повторяющиеся группировки атомов:



где  $n$  – степень полимеризации (число молекул мономера)

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  – структурное звено полимера.

**Мономеры** – низкомолекулярные вещества, из которых образуются молекулы полимеров.

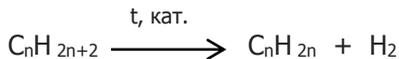
Молекулы полимеров являются макромолекулами.

**Структурное звено полимера** – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.

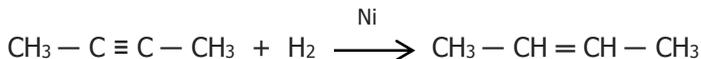
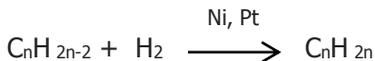
### Получение

В промышленности:

- 1) крекинг алканов;
- 2) дегидрирование алканов



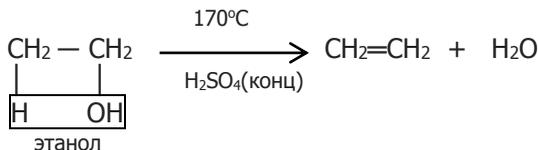
- 3) гидрирование алкинов



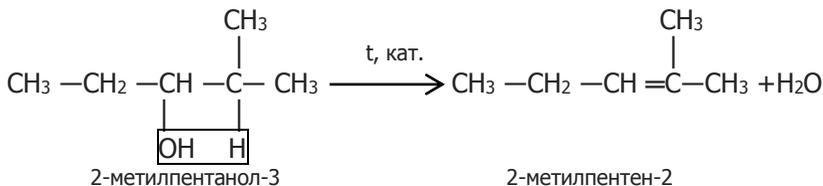
В лаборатории:

- 1) дегидратация спиртов (нагревание, катализаторы:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ )

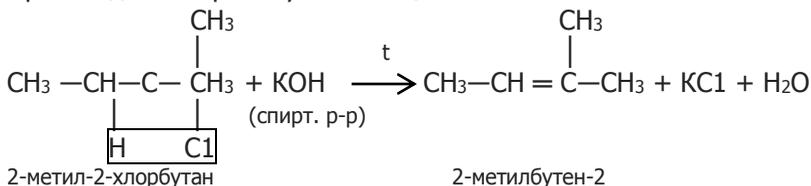
## Органическая химия



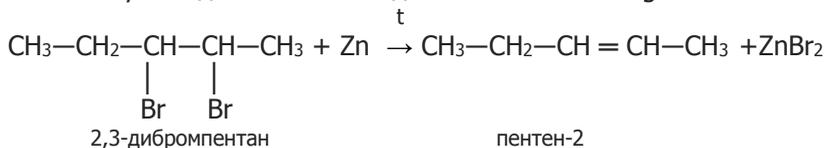
При дегидратации спиртов атом водорода отщепляется от атома углерода, связанного с наименьшим числом атомов водорода (**правило А.М.Зайцева**):

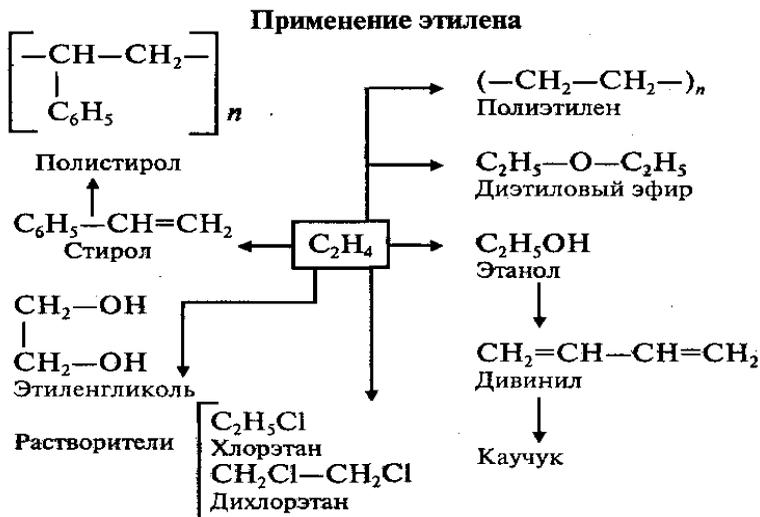


2) дегидрогалогенирование моногалогеналканов ( $-\text{H}\text{Hal}$ ) действием твердой щелочи или ее спиртового раствора. Происходит по правилу А.М.Зайцева:



3) дегалогенирование ( $-\text{2Hal}$ ) дигалогеналканов с атомами галогена у соседних атомов С действием Zn или Mg:



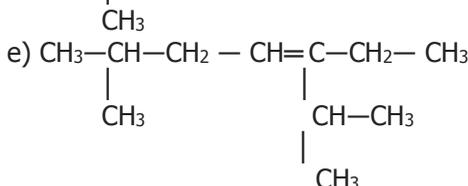
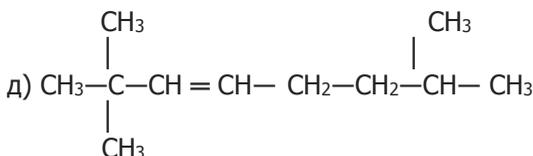
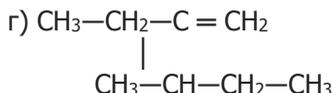
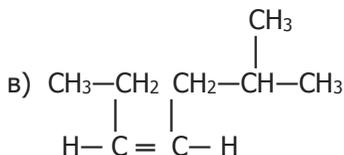
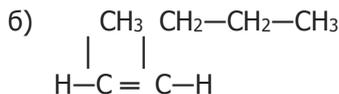
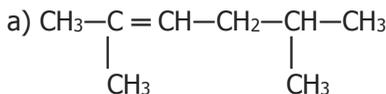


### Вопросы для контроля

1. Какие углеводороды называются непредельными?
2. Какие непредельные углеводороды называются алкенами? Напишите общую формулу гомологического ряда алкенов.
3. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкенов.
4. Объясните электронное и пространственное строение молекулы этилена.
5. Какие типы изомерии характерны для алкенов? Напишите структурные формулы изомеров пентана и назовите их по международной номенклатуре. Объясните, почему для алкенов возможна геометрическая изомерия.
6. Какой тип реакций характерен для алкенов? Почему?
7. Какие виды реакций присоединения характерны для алкенов, и по какому механизму они протекают?
8. Сформулируйте правило Марковникова.
9. Какие реакции являются качественными реакциями на алкены?
10. Что такое: а) полимеризация; б) высокомолекулярное соединение; в) мономер; г) степень полимеризации; д) структурное звено полимера?
11. Какими способами получают алкены: а) в промышленности; б) в лаборатории?

**Задания для самостоятельной работы**

1. Назовите следующие алкены по международной номенклатуре:

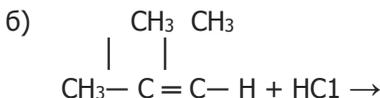


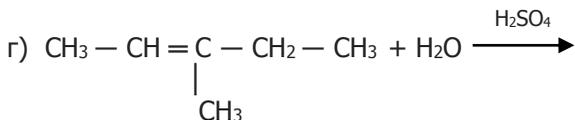
Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

2. Напишите структурные формулы следующих алкенов:
- а) транс-5-метилгептен-2;      б) 2,5-диметилгексен-1;  
 в) 2,3-диметилбутен-2;      г) 2,4,4-триметилпентен-2;  
 д) 2-метил-3,6-диэтилоктен-4;      е) 3-этилгексен-3.

Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

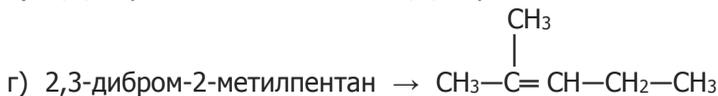
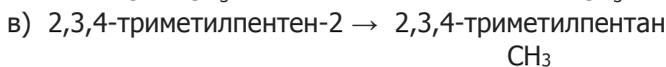
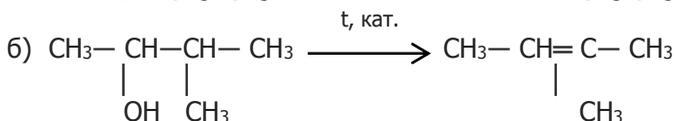
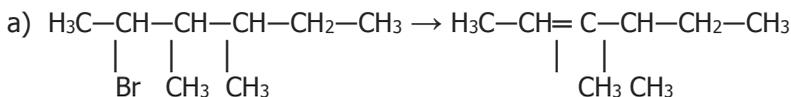
3. Напишите структурные формулы всех алкенов с молекулярной формулой  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  и назовите их по международной номенклатуре.
4. Используя правило Марковникова, напишите уравнения следующих реакций присоединения:





Назовите продукты реакций.

5. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



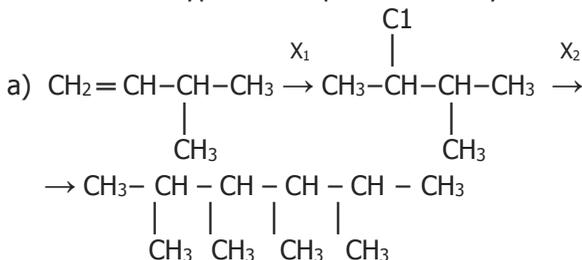
6. Напишите уравнения реакций получения пентена-2 из следующих соединений: а) 2-бромпентана; б) пентанола-1; в) 2,3-дибромпентана; г) пентина-2.

7. Напишите уравнения реакций перехода 3-метилпентена-1 в 3-метилпентен-2. Для 3-метилпентена-2 напишите уравнения реакций окисления: а) избытком кислорода воздуха без катализатора; б) в присутствии катализатора; в) разбавленным водным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

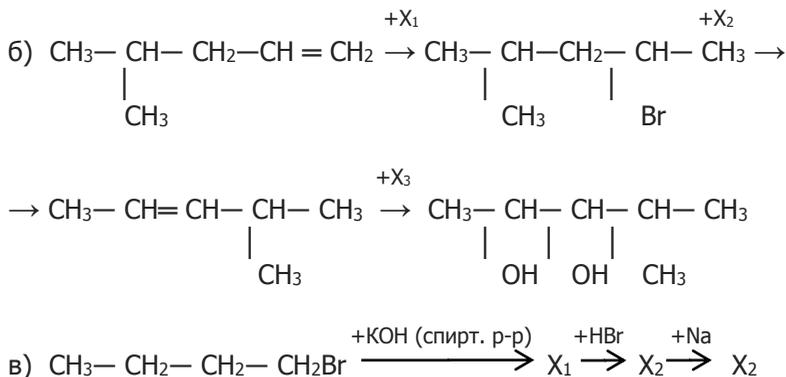
8. Напишите уравнения реакций получения 4-метил-2-этилпентена-1 из спирта соответствующего строения, а также уравнения всех изученных реакций присоединения к 4-метил-2-этилпентену-1.

9. Напишите схемы полимеризации: а) изобутилена; б) 3-метилбутена-1.

10. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



## Органическая химия



Назовите продукты реакций.

### 2.4. Непредельные углеводороды: алкадиены

Алкадиенами называют непредельные углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи.

Общая формула алкадиенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n \geq 3$ ).

Если двойные связи в углеводородной цепи разделены двумя или более  $\sigma$ -связями, то такие двойные связи называются изолированными. Простейшим представителем алкадиенов с изолированными двойными связями является пентадиен-1,4:  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ .

Химические свойства соединений с изолированными двойными связями не отличаются от свойств алкенов. В реакцию могут вступать обе двойные связи независимо друг от друга.

### Классификация

Тип диена	Взаимное расположение двойных связей в молекулах	Примеры
1. Диены с кумулированными связями	Две двойные связи находятся у одного атома углерода	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ пропадиен (аллен)
2. Диены с сопряженными связями	Двойные связи разделены одной одинарной связью	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ бутадиен-1,3
3. Диены с изолированными связями	Двойные связи разделены двумя или более одинарными связями	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ пентадиен-1,4

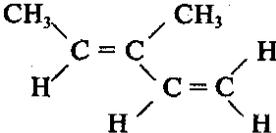
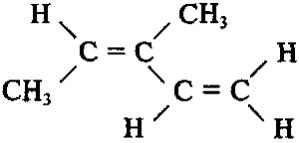
## Органическая химия

Наибольшее практическое значение имеют диены с сопряженными связями:

Формула	Название		Физические свойства
	международное	тривиальное	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	бутадиен-1,3	дивинил	Газ, $t_{\text{кип.}} = -5^\circ\text{C}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилбутадиен-1,3	изопрен	Легкокипящая жидкость

**Изомерия и номенклатура**

Рассмотрим изомерию и номенклатуру диенов на примере диенового углеводорода с эмпирической формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}$

Структурная изомерия цепи	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ гексадиен-2,4
	$\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3-метилпентадиен-1,3
Структурная изомерия взаимного положения двойных связей	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ гексадиен-1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ гексадиен-1,5
Пространственная изомерия	 цис-3-метилпентадиен-1,3
	 транс-3-метилпентадиен-1,3
Межклассовая изомерия	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ гексин-1 и его изомеры

### Электронное строение молекулы бутадиена-1,3

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся во втором валентном состоянии ( $sp^2$ -гибридизация):

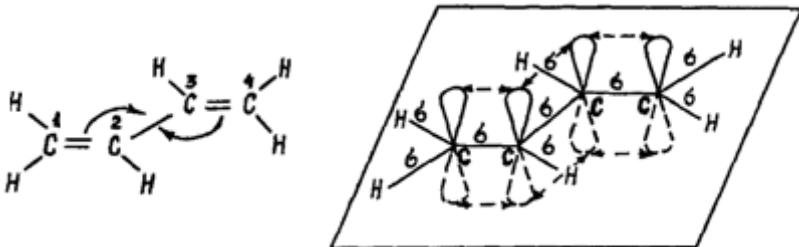
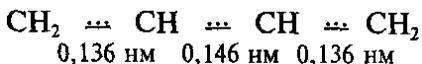


Схема образования общего  $\pi$ -электронного облака в молекуле бутадиена-1,3

Электронные облака  $p$ -электронов, не участвующие в гибридизации, перпендикулярны плоскости, в которой расположены  $\sigma$ -связи. Эти четыре  $p$ -электрона образуют общее  $\pi$ -электронное облако, в результате чего происходит делокализация двойных связей в молекуле, связи между  $C_1$  и  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$  удлиняются (по сравнению с обычной двойной связью), а связь между  $C_2$  и  $C_3$  укорачивается (по сравнению с одинарной связью):



Такая особенность строения называется **эффектом сопряжения** двойных связей и определяет реакционную способность диенов.

#### Физические свойства

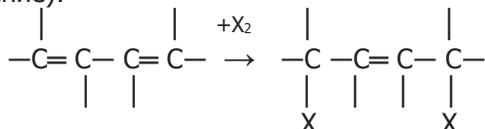
Бутадиен-1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом; изопрен – жидкость с температурой кипения 34°C.

#### Химические свойства

Наличие системы сопряженных связей в молекулах диеновых углеводородов повышает их реакционную способность по сравнению с алкенами. Для них характерны реакции, которые протекают по концам системы сопряженных связей и сопровождаются разрывом обеих  $\pi$ -связей и образованием

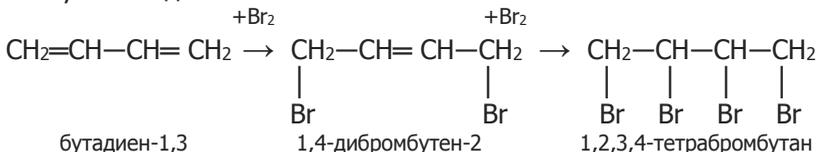
## Органическая химия

новой  $\pi$ -связи между атомами углерода в середине молекулы (1,4-присоединение):

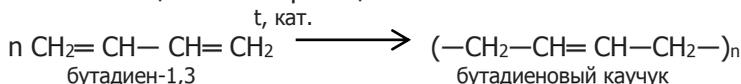


При низких температурах порядка  $-80^\circ\text{C}$  протекают реакции по одной из связей (1,2-присоединение).

1. Реакции присоединения. Бутадиен-1,3 и его гомологи вступают в реакции гидрирования, галогенирования ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) и гидрогалогенирования с образованием продуктов 1,4-присоединения, при избытке реагента он присоединяется по месту новой двойной связи:



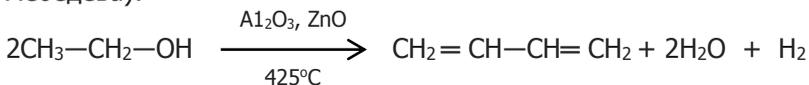
2. Реакции полимеризации.



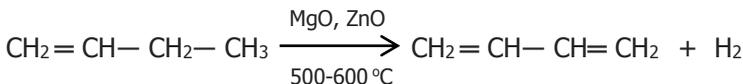
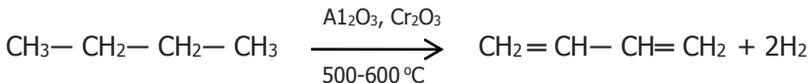
Бутадиеновый каучук – один из представителей каучуков различного строения, многие из которых используются для получения резин.

**Способы получения**
**I. Получение бутадиена-1,3.**

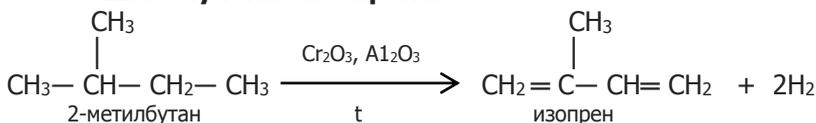
1. Дегидрирование и дегидратация этанола (реакция Лебедева):



2. Дегидрирование н-бутана или бутена-1:



## II. Получение изопрена.

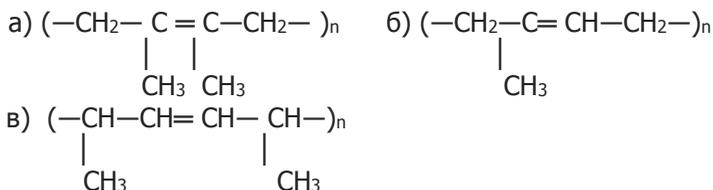


### Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются диеновыми углеводородами?
2. Как можно классифицировать диеновые углеводороды?
3. Какие виды изомерии характерны для диеновых углеводородов? Приведите примеры.
4. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3?
5. Каково электронное и пространственное строение молекулы бутадиена-1,3?
6. Какие типы реакций наиболее характерны для диеновых углеводородов и почему?

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$ . Назовите их по международной номенклатуре.
2. Напишите структурные формулы соединений:
  - а) 2,3-диметилбутадиен-1,3; б) гексадиен-1,5;
  - в) бутадиен-1,2; г) 2-метилбутадиен-1,3; д) гексадиен-2,4;
 Укажите диены с сопряженными связями.
3. Назовите вещества, укажите тип диенового углеводорода:
  - а)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
  - б)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ || \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$       в)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
  - г)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4. Назовите вещества, которые получаются в результате присоединения к 1 моль изопрена: а) 1 моль  $\text{Br}_2$ , б) 2 моль  $\text{Br}_2$ .
5. Из каких мономеров можно получить полимеры указанного строения:



Назовите эти мономеры.

### 2.5. Непредельные углеводороды: алкины (ацетиленовые углеводороды)

Алкины – это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации и связаны друг с другом тройной связью:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Общая формула алкинов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n \geq 2$ ).

Первым членом гомологического ряда алкинов является ацетилен (этин)  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Пространственное и электронное строение молекулы ацетилена

Каждый атом углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации связан с двумя другими атомами и может присоединять еще два атома. Длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в алкинах равна 0,120 нм.

Молекула ацетилена имеет линейное строение. Каждый атом углерода образует с помощью двух  $sp$ -гибридных орбиталей две  $\sigma$ -связи ( $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ ), расположенные в одной плоскости под углом  $180^\circ$  друг к другу.

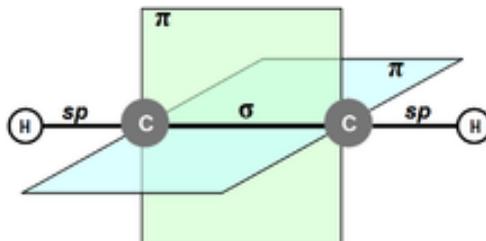
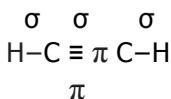
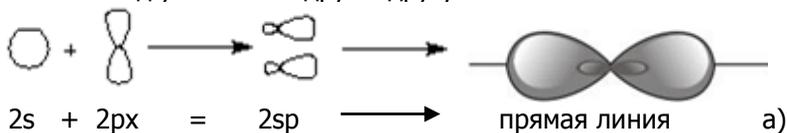


Схема образования  $sp$ -гибридных орбиталей (а) и расположение химических связей, образованных негибризованными  $p$ -орбиталями (б) в молекуле ацетилена.

## Органическая химия

Две негибридные 2p-орбитали одного атома углерода перекрываются с 2p-орбиталями другого атома углерода и образуют две  $\pi$ -связи, расположенные во взаимно-перпендикулярных плоскостях.

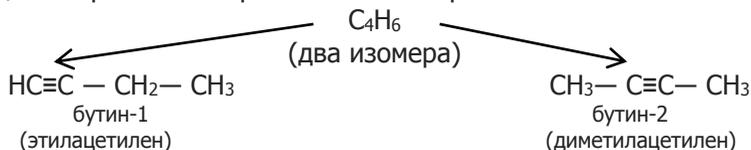
Ниже представлены четыре первых члена гомологического ряда алкинов.

## Гомологический ряд алкинов

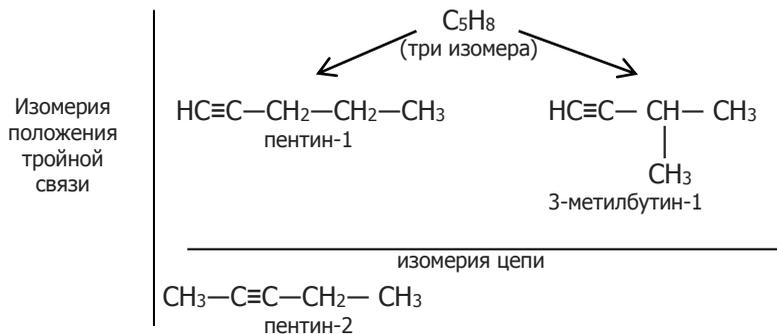
Молекулярная формула алкина $C_nH_{2n-2}$	Название алкина	
	международная номенклатура	рациональная номенклатура
$C_2H_2$	Этин	Ацетилен
$C_3H_4$	Пропин	Метилацетилен
$C_4H_6$	Бутин	—
$C_5H_8$	Пентин	—

## Изомерия и номенклатура

Два первых члена гомологического ряда – этин и пропин – изомеров не имеют. В случае бутинов возможен только один вид изомерии – изомерия положения тройной связи:

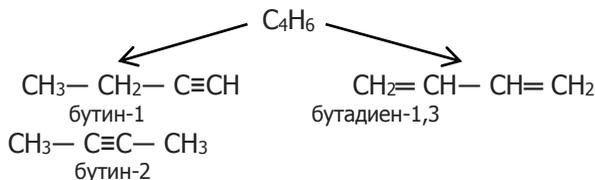


Для следующих гомологов возможны изомерия положения тройной связи и изомерия цепи:



## Органическая химия

Алкины изомерны другому классу соединений – алкадиенам:



Правила составления названий алкинов по международной номенклатуре аналогичны правилам для алкенов.

**Физические свойства**

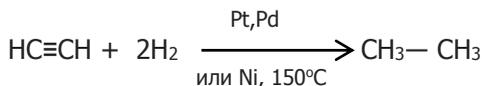
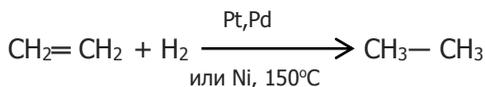
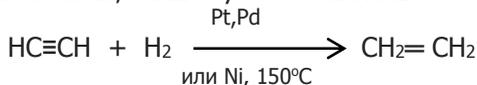
Алкины представляют собой бесцветные газы ( $\text{C}_2\text{H}_2$  –  $\text{C}_4\text{H}_6$ ) или жидкости ( $\text{C}_5\text{H}_8$  –  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ ). Начиная с  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  алкины являются твердыми веществами. Алкины плохо растворимы в воде. С увеличением числа углеродных атомов в молекулах температуры кипения и плавления алкинов увеличиваются.

**Химические свойства**

Алкины обладают большей реакционной способностью, чем алкены. Для алкинов характерны реакции электрофильного присоединения. Так как тройная связь содержит две  $\pi$ -связи, алкины могут вступать в реакции двойного присоединения (присоединять две молекулы реагента по тройной связи). Присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

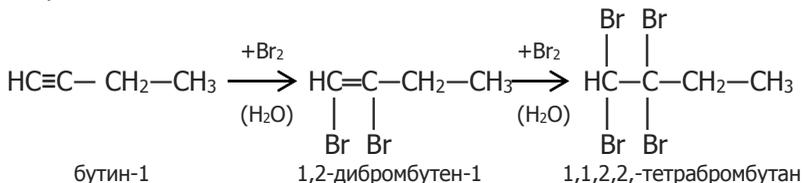
**I. Реакции присоединения**

1. Присоединение водорода (гидрирование). На I ступени образуются алкены, на II ступени – алканы:



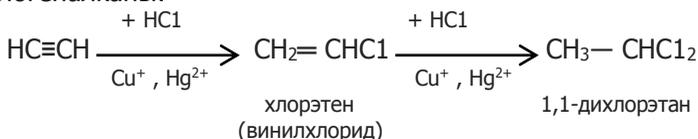
## Органическая химия

2. Присоединение галогенов (галогенирование). На I степени образуются дигалогеналкены, на II – тетрагалогеналканы:

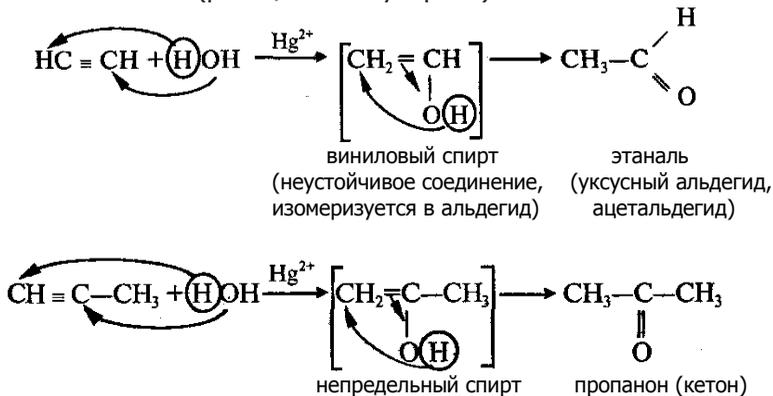


Реакция алкинов с бромной водой – качественная реакция на алкины. Бромная вода обесцвечивается.

3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование). На I степени образуются моногалогеналкены, на II – дигалогеналканы:

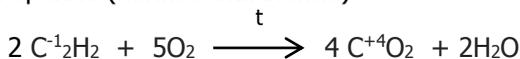


4. Присоединение воды (гидратация) – происходит по правилу Марковникова. Ацетилен образует альдегид, его гомологи – кетоны (реакция М.Г.Кучерова):



## II. Реакции окисления

1. Горение (полное окисление)

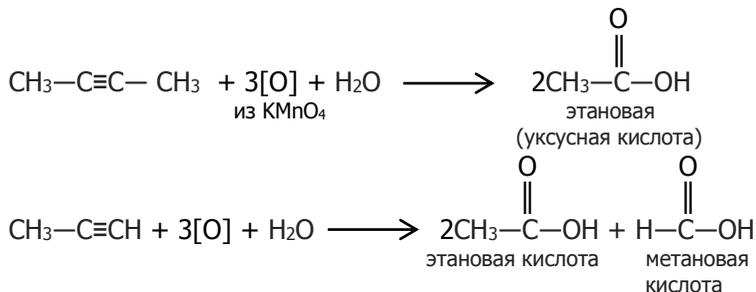


## Органическая химия

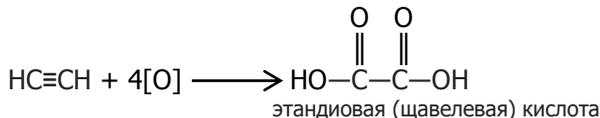
2. Неполное окисление (под действием окислителей типа  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

При действии сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$  в нейтральной среде,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде) алкины окисляются с разрывом молекулы по тройной связи (кроме ацетилена).

Конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты:



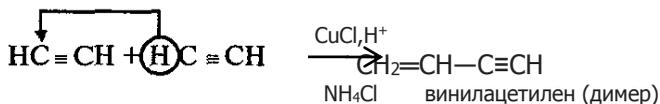
Ацетилен в отличие от своих гомологов окисляется перманганатом калия с образованием дикарбоновой кислоты:



Реакция с  $\text{KMnO}_4$  является качественной реакцией на алкины. Раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается.

### III. Реакции полимеризации

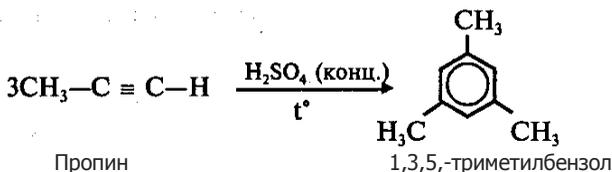
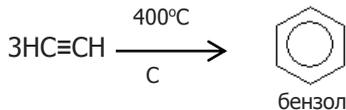
Алкины могут образовывать линейные димеры, тримеры и полимеры, циклические тримеры. Линейная полимеризация ацетилена происходит в присутствии солей  $\text{Cu}^+$ :



## Органическая химия

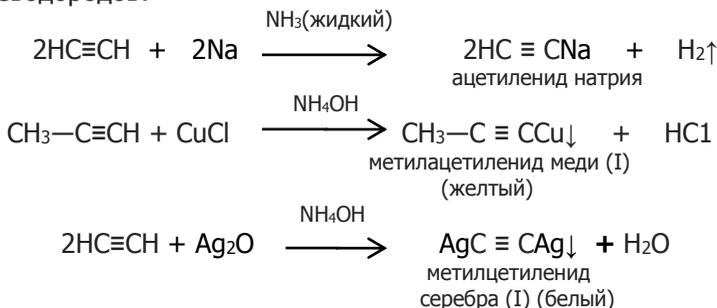
Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и другим ароматическим углеводородам.

При нагревании ацетилена в присутствии катализатора (углерода) образуется бензол:



#### IV. Реакции замещения атомов H, связанных с sp-гибридизованными атомами углерода.

Атомы водорода, связанные с sp-гибридизованными атомами углерода в молекулах алкинов, обладают значительной подвижностью, что объясняется поляризацией связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$ . Данные атомы водорода могут замещаться атомами металлов, в результате чего образуются ацетилениды. Способность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов:

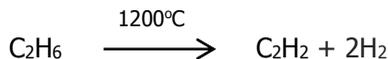
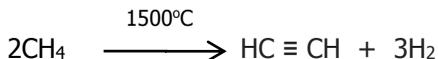


#### Получение алкинов

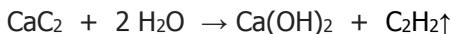
##### Ацетилен

1. В промышленности ацетилен получают при термическом разложении природного газа или углеводородов нефти:

## Органическая химия

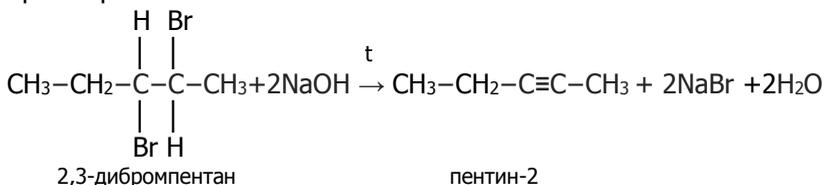


2. В лаборатории ацетилен получают гидролизом карбида кальция:



## Гомологи ацетилена

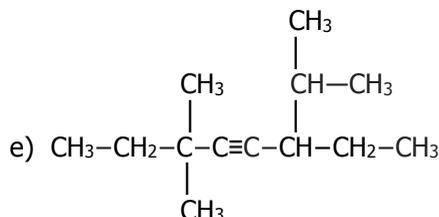
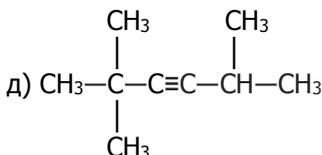
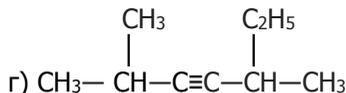
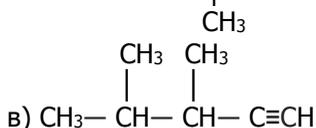
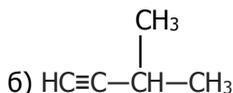
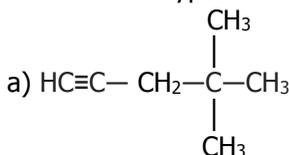
Дегидрогалогенирование дигалогеналканов (-2HNa) действием спиртового раствора щелочи или твердой щелочи при нагревании:


**Вопросы для контроля**

1. Какие углеводороды называются алкинами? Какова общая формула гомологического ряда алкинов?
2. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкинов.
3. Укажите тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных тройной связью.
4. Какие типы изомерии характерны для алкинов? Возможна ли для алкинов цис-транс-изомерия? Напишите структурные формулы изомеров пентина и назовите их по международной номенклатуре.
5. Какой тип реакций характерен для алкинов? Почему?
6. Напишите уравнения реакций присоединения, характерных для пропина.
7. Назовите качественные реакции на алкины. Напишите уравнения этих реакций.
8. Напишите уравнения реакций димеризации и циклической тримеризации пропина.
9. С помощью каких реакций можно отличить ацетилен от этилена? Напишите уравнения этих реакций.
10. Напишите уравнения реакций получения ацетилена.

**Задания для самостоятельной работы**

1. Назовите следующие углеводороды по международной номенклатуре:



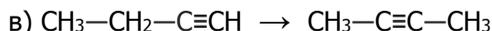
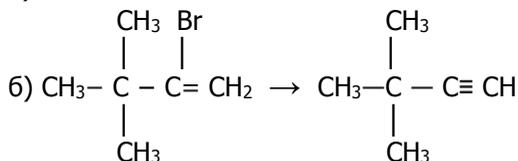
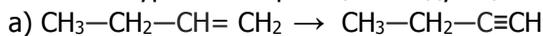
Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- а) 4-метилпентин-2; б) 2,5-диметилгексин-3;  
 в) 3,4-диметилпентин-1; г) 2,2,5-триметилгексин-3;  
 д) 2,7-диметил-3-этилоктин-4; е) 3,3-диметилбутин-1.

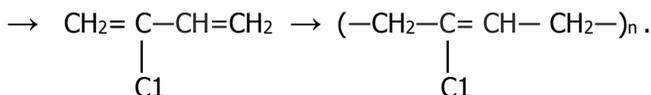
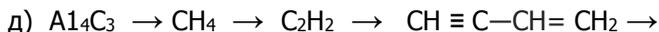
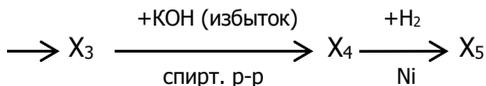
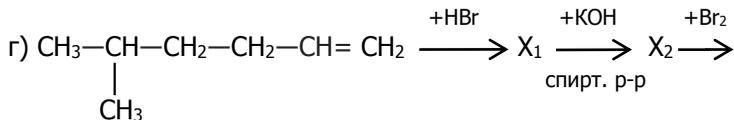
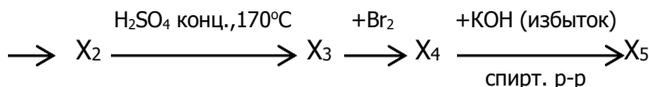
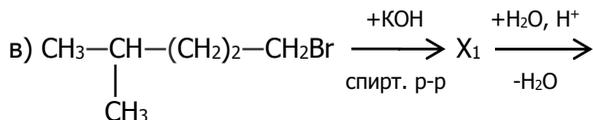
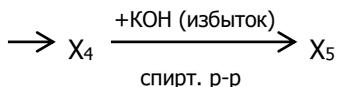
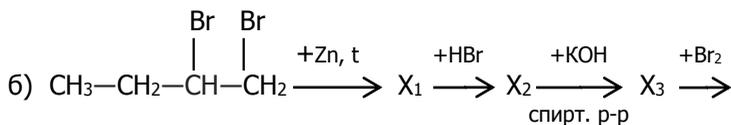
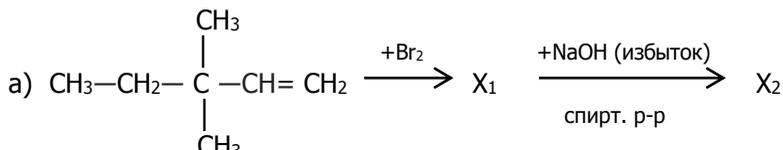
Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

3. Напишите структурные формулы углеводородов с молекулярной формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  и назовите их по международной номенклатуре.
4. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



(превращения в, г, д осуществляются в несколько стадий).  
Назовите все вещества.

5. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



Назовите все вещества.

6. Напишите уравнение реакции, с помощью которой 4,4-диметилгексен-1 можно превратить в 4,4-диметилгексин-1. Напишите для полученного алкина уравнения реакций: а) гидратации; б) бромирования; в) с аммиачным раствором оксида серебра (I).
7. Напишите уравнения всех возможных реакций получения бутина-2 и реакций этого алкина: а) с водой; б) с раствором  $\text{KMnO}_4$ .
8. Напишите уравнение реакции получения 3-метилбутина-1 из соответствующего дигалогеналкана и уравнения его реакций: а) с водородом в присутствии катализатора; б) с бромом; в) с избытком бромоводорода; г) с аммиачным раствором хлорида меди (I); д) с металлическим натрием.
9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить: а) гексин-1 от гексина-2; б) пентан от пентена-1 и пентина-1.

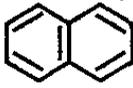
## 2.6. Ароматические углеводороды: бензол

Ароматические углеводороды (арены) – это углеводороды, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец.

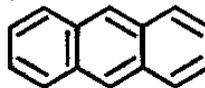
Примеры ароматических углеводородов:



бензол

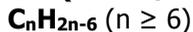


нафталин



антрацен

### Арены ряда бензола (моноциклические арены)

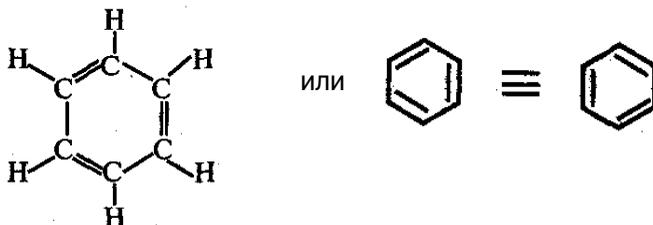


Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол, его эмпирическая формула  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Пространственное и электронное строение молекулы бензола

Общая формула моноциклических аренов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  показывает, что они являются ненасыщенными соединениями.

Немецкий химик А.О. Кекуле (1865) предложил циклическую формулу бензола с сопряженными связями (чередуются простые и двойные связи) – циклогексатриен-1,3,5:



Такая структура молекулы бензола не объясняла многие свойства бензола:

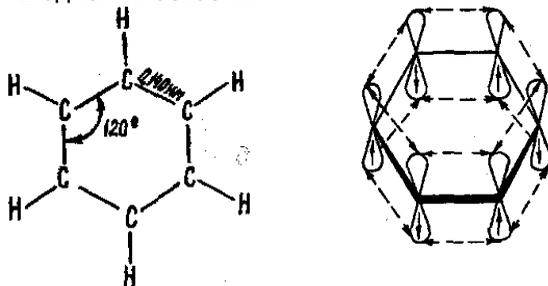
1) для бензола характерны реакции замещения, а не реакции присоединения, свойственные ненасыщенным соединениям. Реакции присоединения возможны, но протекают труднее, чем для алкенов;

2) бензол не вступает в реакции, являющиеся качественными реакциями на непредельные углеводороды (с бромной водой и раствором  $\text{KMnO}_4$ ).

Проведенные позже исследования показали, что все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют одинаковую длину 0,140 нм (среднее значение между длиной простой связи  $\text{C}-\text{C}$  0,154 нм и двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  0,134 нм). Угол между связями у каждого атома углерода равен  $120^\circ$ . Молекула представляет собой правильный плоский шестиугольник.

Современная теория для объяснения строения молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  использует представление о гибридизации орбиталей атома углерода.

Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии  $sp^2$  – гибридизации. Каждый атом углерода образует три  $\sigma$ -связи (две с атомами углерода и одну с атомом водорода). Все  $\sigma$ -связи находятся в одной плоскости:



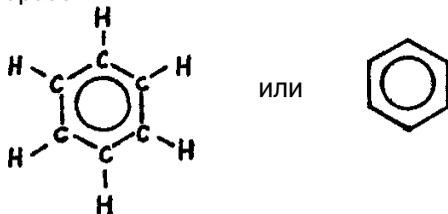
Каждый атом углерода имеет один  $p$ -электрон, который не участвует в гибридизации. Негибридизованные  $p$ -орбитали

атомов углерода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\sigma$ -связей. Каждое р-облако перекрывается с двумя соседними облаками и в результате образуется единая сопряженная  $\pi$ -система.

Сочетание шести  $\sigma$ -связей с единой  $\pi$ -системой называется **ароматической связью**.

Цикл из шести атомов углерода, связанных ароматической связью, называется бензольным кольцом или бензольным ядром.

В соответствии с современными представлениями об электронном строении бензола молекулу  $C_6H_6$  изображают следующим образом:



Радикал бензола  $C_6H_5-$  называется фенилом.

### Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Любой гомолог бензола имеет боковую цепь, т.е. алкильные радикалы, связанные с бензольным ядром.

Первый гомолог бензола представляет собой бензольное ядро, связанное с метильным радикалом, и называется толуолом; одновалентный радикал толуола называется бензилом:



толуол

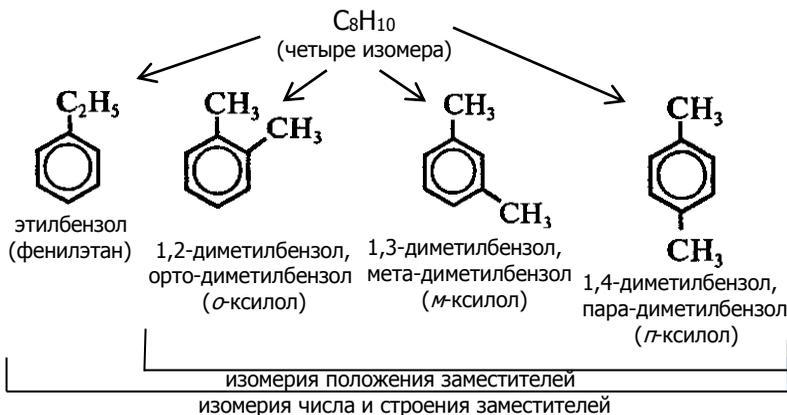
(метилбензол, фенилметан)

бензил

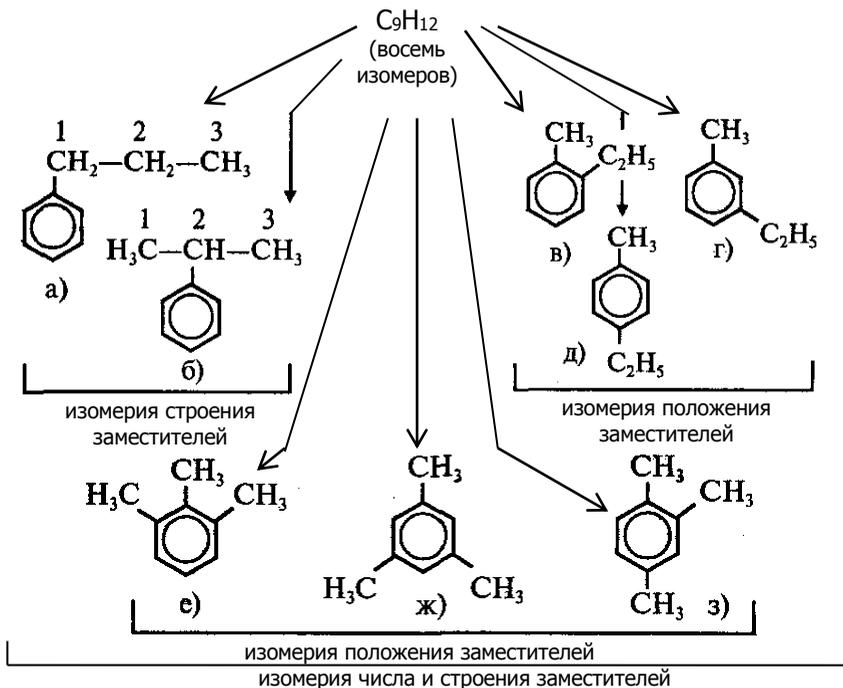
Толуол не имеет изомеров, поскольку все положения в бензольном ядре равноценны.

Для последующих гомологов бензола возможен один тип изомерии – изомерия боковой цепи, которая может быть двух видов: 1) изомерия числа и строения заместителей; 2) изомерия положения заместителей:

## Органическая химия



Обратите внимание: диметилбензолы имеют общее название **КСИЛОЛЫ**.

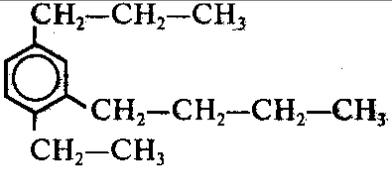
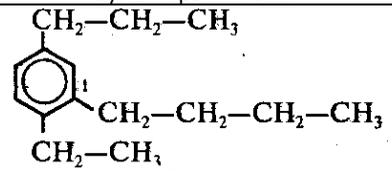
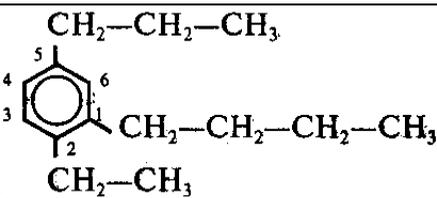
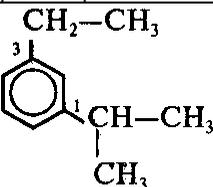
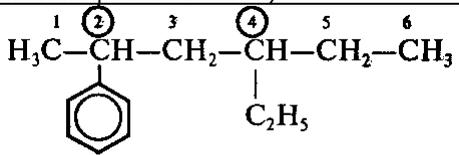


а) пропилбензол (1-фенилпропан); б) изопропилбензол (2-фенилпропан);  
 в) 1-метил-2-этилбензол; г) 1-метил-3-этилбензол; д) 1-метил-4-этилбензол;  
 е) 1,2,3-триметилбензол; ж) 1,3,5-триметилбензол; з) 1,2,4-триметилбензол

## Органическая химия

При составлении названий гомологов бензола обычно любой из них рассматривают как производное бензола.

Правила составления названий аренов  
по международной номенклатуре

Перечисляют заместители в алфавитном порядке	 <p style="text-align: center;">бутил- пропил- этил</p>
Атом углерода бензольного кольца, с которым связан первый из перечисляемых заместителей, обозначается номером 1	 <p style="text-align: center;">1-бутил ...</p>
Остальные атомы углерода в бензольном ядре нумеруются так, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей	 <p style="text-align: center;">1-бутил-5-пропил-2-этилбензол</p>
В случае двух заместителей положение 1,2 можно обозначать <i>орто-</i> ( <i>o</i> -), 1,3 – <i>мета</i> ( <i>m</i> -), 1,4- <i>пара</i> ( <i>p</i> -). Разные заместители перечисляются в алфавитном порядке.	 <p style="text-align: center;">1-изопропил-3-этилбензол (мета-изопропилэтилбензол)</p>
В случае ароматических УВ, имеющих сложную боковую цепь, их рассматривают как производные алифатических УВ, содержащих радикал фенил C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	 <p style="text-align: center;">2-фенил-4-этилгексан</p>

### Физические свойства бензола

Бензол при обычных условиях – бесцветная жидкость;  $t_{\text{пл}} = 5,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 80^{\circ}\text{C}$ ; имеет характерный запах; не смешивается с водой, хороший растворитель, сильно токсичен.

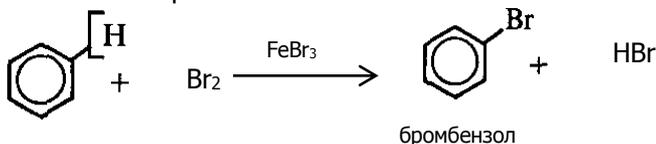
### Химические свойства бензола

Ароматическая связь определяет химические свойства бензола и других ароматических углеводородов.

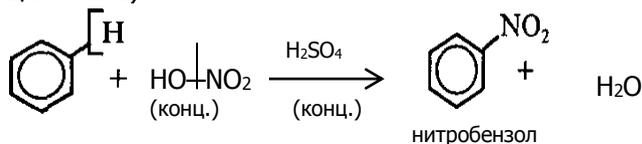
$\pi$ - электронная система является более устойчивой, чем обычные двухэлектронные  $\pi$ -связи. Поэтому реакции присоединения менее характерны для ароматических углеводородов, чем для непредельных углеводородов. Наиболее характерными для аренов являются реакции замещения.

#### I. Реакции замещения.

##### 1. Галогенирование



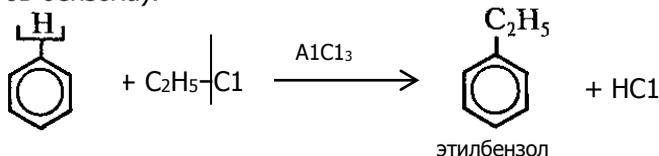
2. Нитрование. Реакцию осуществляют смесью концентрированных азотной  $\text{HNO}_3$  и серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислот (нитрующая смесь):



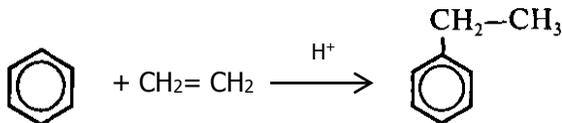
##### 3. Сульфирование



4. Алкилирование замещение атома водорода на алкильную группу – реакция Фриделя – Крафтса (образование гомологов бензола):

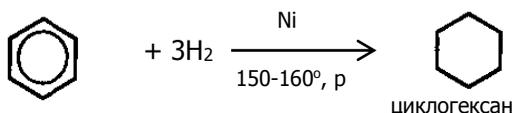


Вместо галогеналканов можно использовать алкены (в присутствии катализатора -  $AlCl_3$  или неорганической кислоты):

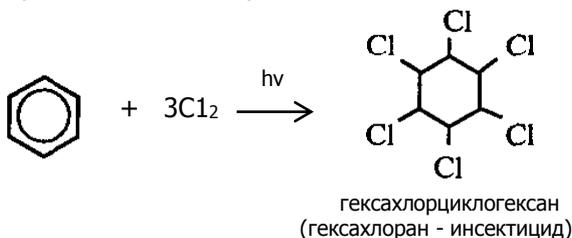


## II. Реакции присоединения

### 1. Гидрирование

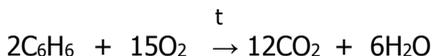


### 2. Присоединение хлора



## III. Реакции окисления

### 1. Горение

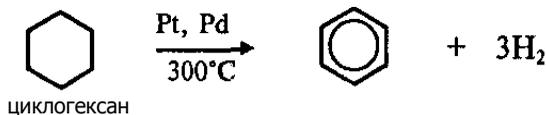


2. Неполное окисление ( $KMnO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде). Бензольное кольцо устойчиво к действию таких окислителей. Реакция не происходит.

### Получение бензола

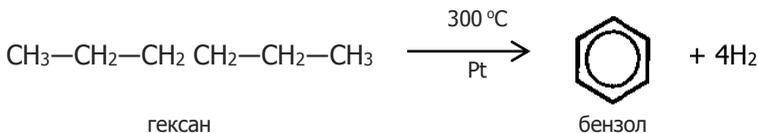
1. В промышленности бензол получают:

- а) переработкой нефти и угля;
- б) дегидрированием циклогексана (Н.Д.Зелинский)

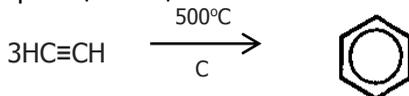


## Органическая химия

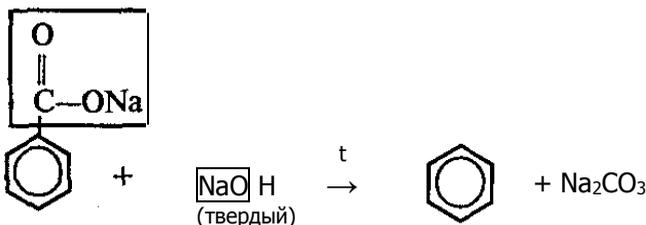
в) дегидроциклизацией (ароматизация) гексана  
(Н.Д.Зелинский, Б.А.Казанский, А.Ф.Платэ)



г) тримеризацией ацетилена



2. В лаборатории бензол получают сплавлением солей бензойной кислоты с щелочами



бензоат натрия (твердый)

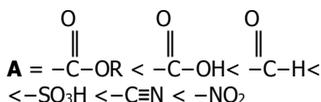
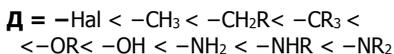
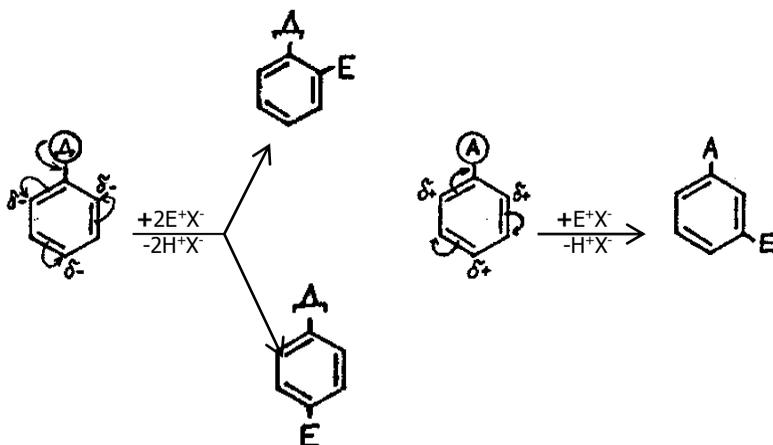
### Направляющее (ориентирующее) действие заместителей в бензольном кольце

Электронная плотность в бензольном кольце распределена равномерно, заместитель нарушает эту равномерность. Положение, в которое вступает второй заместитель в реакциях замещения, зависит от характера первого заместителя.

### Заместители – ориентианты

Заместители I рода увеличивают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях. Направляют второй заместитель в эти положения

Заместители II рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях. Направляют второй заместитель в мета-положения



где D – донорный заместитель; A – акцепторный заместитель;  
 EX – электрофильный реагент (заместители расположены в порядке увеличения силы).

Рассмотрим свойства гомологов бензола на примере толуола.

### Физические свойства толуола

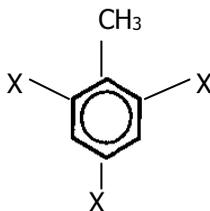
Толуол – бесцветная жидкость с характерным запахом, не растворимая в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Толуол менее токсичен, чем бензол.

### Химические свойства толуола

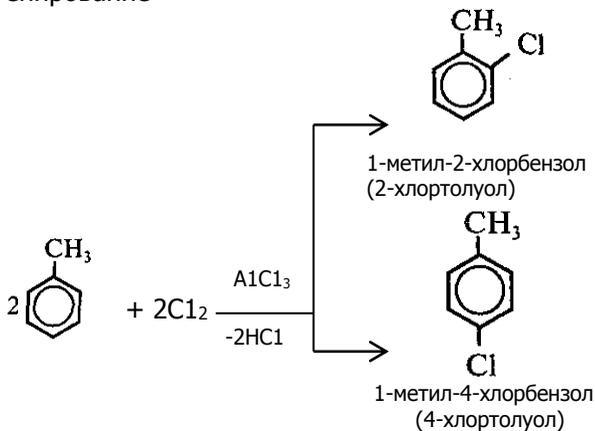
1. Реакции с участием бензольного кольца. Метилбензол вступает во все реакции замещения, в которых участвует бензол, и проявляет при этом более высокую реакционную способность, реакции протекают с большей скоростью.

Метильный радикал, содержащийся в молекуле толуола, является заместителем I рода, поэтому в результате реакций замещения в бензольном ядре получают орто- и пара-производные толуола или, при избытке реагента – трипроизводные общей формулы :

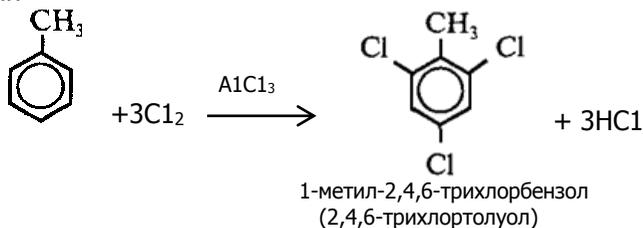
## Органическая химия



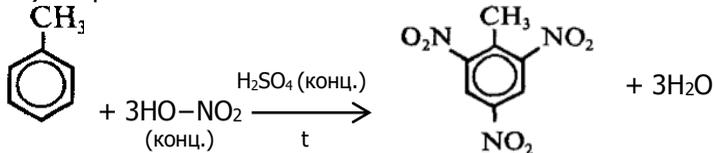
а) галогенирование



При избытке галогена можно получить ди- и тризамещенные производные в соответствии с правилами ориентации

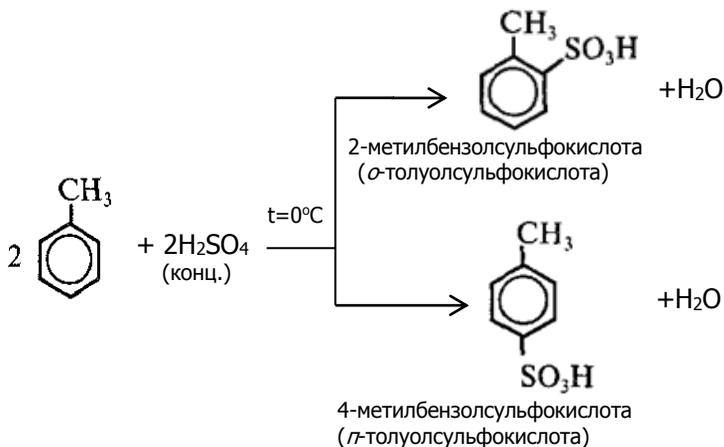


б) нитрование

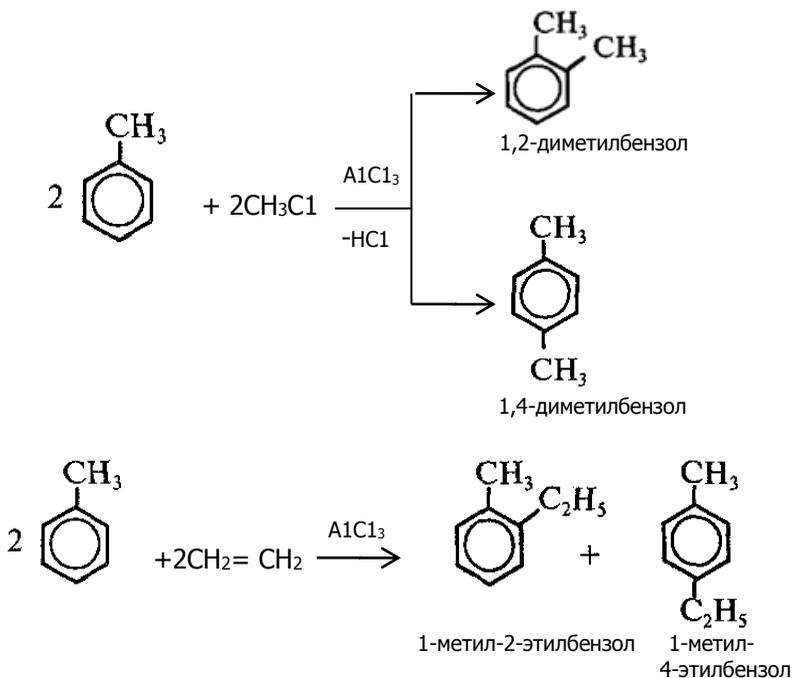


в) сульфирование

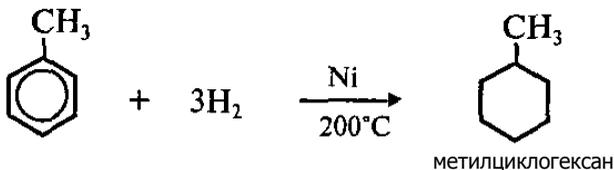
## Органическая химия



г) алкилирование

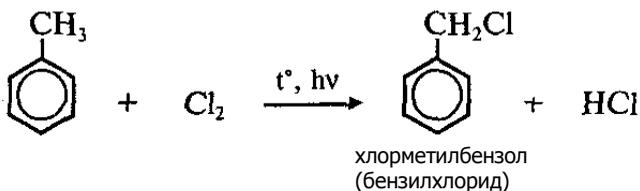


д) гидрирование

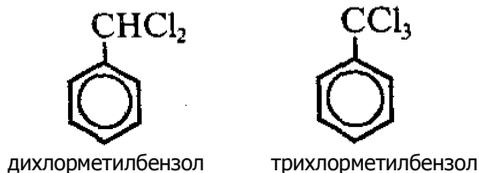


2. Реакции с участием боковой цепи.

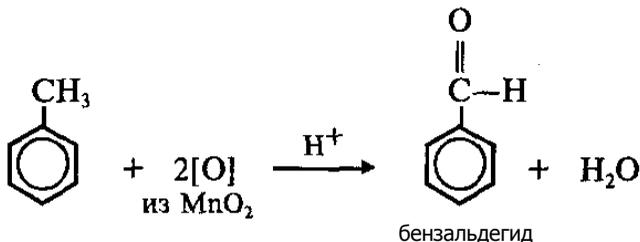
а) Метильная группа в метилбензоле может вступать в реакции, характерные для алканов:



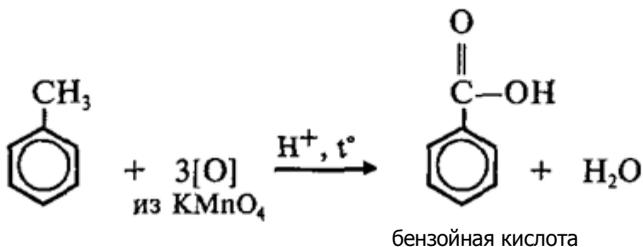
При дальнейшем хлорировании можно получить:



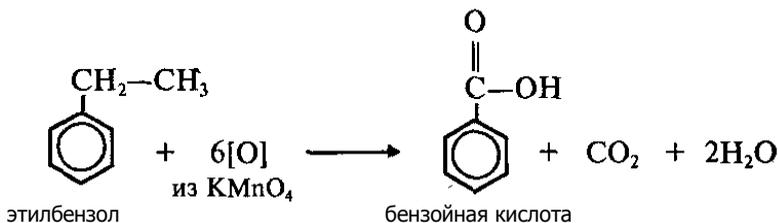
б) Неполное окисление ( $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде). В отличие от бензола его гомологи окисляются данными окислителями; при этом окислению подвергается боковая цепь, в случае толуола – метильная группа. Мягкие окислители типа  $\text{MnO}_2$  окисляют ее до альдегидной группы, более сильные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ) вызывают дальнейшее окисление до кислоты:



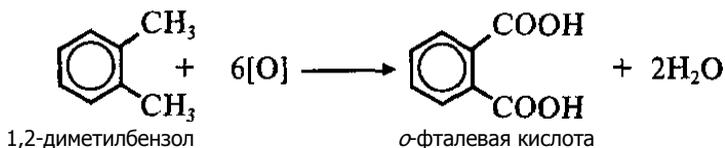
## Органическая химия



Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется сильным окислителем типа  $\text{KMnO}_4$  в бензойную кислоту, т.е. происходит разрыв боковой цепи с окислением отщепившейся части ее до  $\text{CO}_2$ , например:

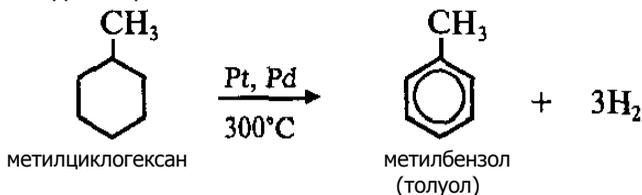


При наличии нескольких боковых цепей каждая из них окисляется до карбоксильной группы и в результате образуются многоосновные кислоты, например:


**Способы получения гомологов бензола**

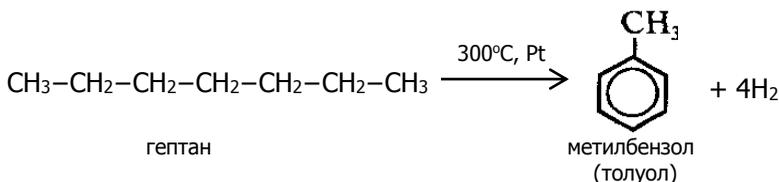
1. В промышленности гомологи бензола получают:

а) при переработке нефти и угля; б) дегидрированием производных циклогексана



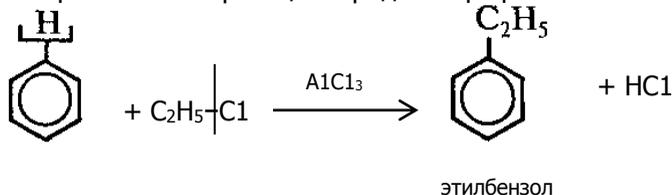
в) дегидроциклизацией алканов, содержащих не менее шести атомов углерода в главной цепи

## Органическая химия

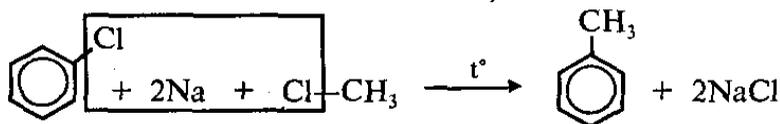


2. В лаборатории гомологи бензола получают:

а) алкилированием по реакции Фриделя-Крафтса



б) по реакции Вюрца-Фиттига (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана)

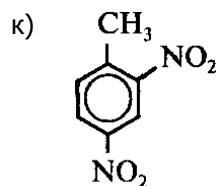
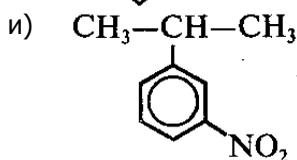
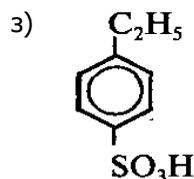
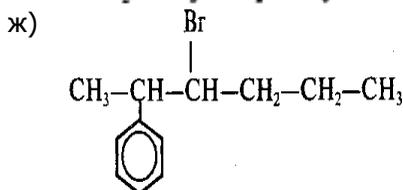
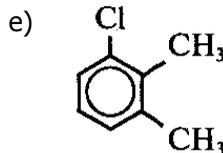
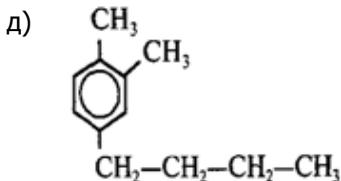
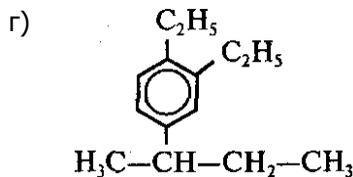
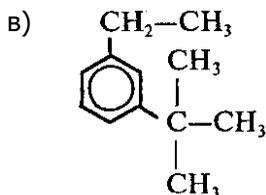
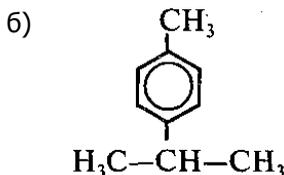
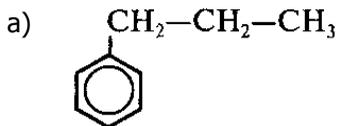

**Вопросы для контроля**

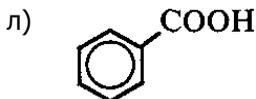
1. Что такое ароматические углеводороды?
2. Какой углеводород является простейшим представителем ароматических углеводородов?
3. Какую структурную формулу бензола предложил Кекуле? Что не могла объяснить эта формула?
4. Каковы современные представления об электронном строении молекулы бензола?
5. Что называется ароматической связью?
6. Что называется бензольным кольцом (ядром)?
7. Какие типы реакций: а) характерны для бензола; б) возможны для бензола?
8. Приведите для бензола примеры реакций: а) замещения; б) присоединения. Укажите механизм реакций замещения.
9. Какие способы получения бензола вы знаете?
10. Какие типы изомерии возможны для аренов?
11. Какие заместители являются ориентантами первого рода? Приведите примеры.
12. Какие заместители являются ориентантами второго рода? Приведите примеры.

13. Какие реакции с участием бензольного кольца возможны для аренов? Объясните причины различной реакционной способности бензола и толуола в реакциях замещения.
14. Какие специфические свойства проявляет толуол?
15. Какие способы получения гомологов бензола вы знаете?

### Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие соединения:





2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
  - а) изопропилбензол; б) 1,2,3-триметилбензол;
  - в) 1-бутил-3-этилбензол; г) 4-пропил-2-этилтолуол;
  - д) *o*-бромтолуол; е) 1-хлор-2-этилбензол;
  - ж) *п*-хлорбензолсульфокислота; з) 4-нитро-3-хлортолуол.
3. Какие углеводороды образуются при каталитической ароматизации 2-метилгексана, *n*-гептана, *n*-октана? Напишите уравнения реакций.
4. Какие углеводороды образуются при алкилировании толуола пропиленом в присутствии  $AlCl_3$ ? Напишите уравнение реакции.
5. Напишите уравнения реакций получения этилбензола с помощью реакции Фриделя-Крафтса и окисления этилбензола подкисленным раствором  $KMnO_4$ .
6. Напишите уравнения реакций получения бензола из следующих исходных веществ: а) циклогексена; б) бензойной кислоты.
7. Предложите способ получения этилбензола из ацетилена, используя его в качестве единственного органического вещества.
8. Напишите уравнения реакций алкена, алкана, алкина и ароматического углеводорода, содержащих шесть атомов углерода, со следующими веществами: а) с  $Br_2$ ; б) с раствором  $KMnO_4$ . Укажите сходство и различия в реакциях этих соединений.
9. Напишите структурные формулы углеводородов состава  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$ , которые при окислении образуют бензойную кислоту.
10. Напишите уравнения реакций следующих превращений:
  - а) гексан  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  циклогексен  $\rightarrow$  циклогексадиен  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  бензолсульфокислота  $\rightarrow$  бензолсульфонат натрия;
  - б) циклогексан  $\rightarrow$  гексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  гексахлорбензол  
 $\downarrow$   
 гексахлорциклогексан

### 3. Кислородсодержащие органические соединения

#### 3.1. Гидроксильные соединения: одноатомные и многоатомные спирты

Спирты (алкоголи) – производные углеводородов, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных групп  $-OH$  у насыщенных атомов углерода.

При наличии двух и более  $OH$  - групп они должны находиться у разных атомов  $-C - C-$ , так как спирты,

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ -C - C- \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$$

содержащие две группы  $-OH$  у одного атома углерода

(гем - диолы,  $HO-C-OH$ ), неустойчивы.

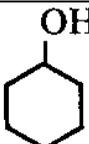
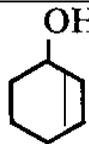
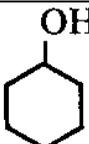
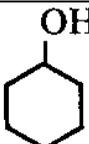
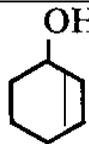
$$\begin{array}{c} | \\ HO-C-OH \\ | \end{array}$$

Общая формула спиртов:  $R(OH)_m$  ( $m \geq 1$ ), где  $R$  – углеводородный радикал;  $m$  – число функциональных групп  $-OH$ , которое определяет атомность спирта.

#### Классификация спиртов по атомности

Спирты		
Одноатомные (олы)	Многоатомные (полиолы)	
$C_2H_5OH$ этанол (этиловый спирт)	Двухатомные (диолы, гликоли)	Трехатомные (триолы, глицерины)
	$CH_2 - CH_2$          OH    OH этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$CH_2 - CH - CH_2$             OH OH OH пропантриол-1,2,3 (глицерин)

#### Классификация спиртов по строению углеводородного радикала

Спирты		
Ациклические (алифатические)	Циклические	
Предельные (алканолы) $CH_3OH$ метанол (метилловый спирт)	Алициклические (карбоциклические)	
	<table border="1"> <tr> <td> <math>OH</math>  циклогексанол                     </td> <td> <math>OH</math>  циклогексен-2-ол                     </td> </tr> </table>	$OH$  циклогексанол
$OH$  циклогексанол	$OH$  циклогексен-2-ол	

## Органическая химия

Непредельные (алкенолы и алкинолы)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ пропин-2-ол-1 (пропаргиловый спирт)	Ароматические
	$\text{CH}_2\text{OH}$  фенилметанол (бензиловый спирт)

 Классификация алифатических одноатомных спиртов по положению группы  $-\text{OH}$ 

Спирты		
<b>Первичные</b> $(\text{RCH}_2\text{OH})$ , группа $-\text{OH}$ находится у первичного атома углерода)	<b>Вторичные</b> $(\text{RR}'\text{CHOH})$ , группа $-\text{OH}$ находится у вторичного атома углерода)	<b>Третичные</b> $(\text{RR}'\text{R}''\text{COH})$ , группа $-\text{OH}$ находится у третичного атома углерода)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ нормальный пропиловый спирт (пропанол-1)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ изопропиловый спирт (пропанол-2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ трет-бутиловый спирт (2-метил-пропанол-2)

**Предельные одноатомные спирты (алканолаы)**

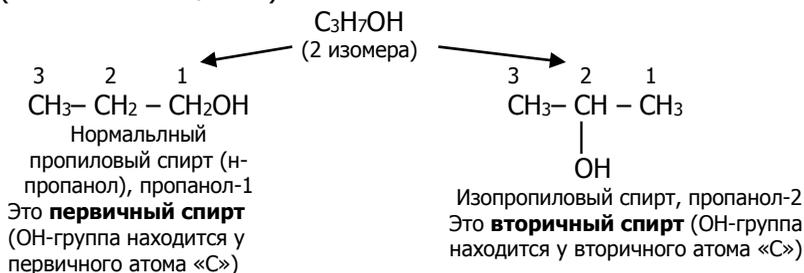

## Гомологический ряд алканолов

Формула спирта	Название спирта	
	заместительная номенклатура	радикально-функциональная номенклатура
$\text{CH}_3\text{OH}$	Метанол	Метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этанол	Этиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Пропанол	Пропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Бутанол	Бутиловый спирт
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	Пентанол	Амиловый спирт
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	Гексанол	Гексилловый спирт
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	Гептанол	Гептиловый спирт
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	Октанол	Октиловый спирт
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	Нонанол	Нониловый спирт
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	Деканол	Дециловый спирт

### Изомерия и номенклатура

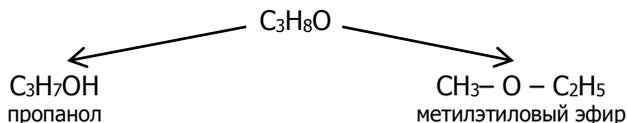
Два первых члена гомологического ряда -  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - не имеют изомеров, относящихся к классу спиртов. В пределах данного класса для остальных алканолов возможны два типа изомерии: а) изомерия углеродной цепи (начинается с  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ );

б) изомерия положения функциональной группы  $-\text{OH}$  (начинается с  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ).



$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (четыре изомера)				
Изомерия положения ОН-группы	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  <i>n</i> -бутиловый спирт, бутанол-1 (первичный спирт)	$\longleftrightarrow$ изомерия цепи	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ изобутиловый спирт, 2-метилпропанол-1 (первичный спирт)	Изомерия положения ОН-группы
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ втор-бутиловый спирт, бутанол-2 (вторичный спирт)	$\longleftrightarrow$ изомерия цепи	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ трет-бутиловый спирт, 2-метилпропанол-2 (третичный спирт)	

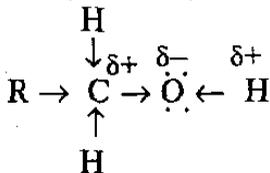
Спирты изомерны простым эфирам ( $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ):



Правила составления названий алканолов  
с разветвленной цепью по международной номенклатуре

Найти в молекуле самую длинную прямую углеродную цепь, связанную с гидроксильной группой	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{CH}_3 & & & \\  & & &   & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\  & &   & & & &   & & & &   & & \\  & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & \boxed{\text{CH}_2\text{OH}} & &   \end{array}  $
Пронумеровать атомы «С» в этой цепи так, чтобы атом «С», связанный с группой -ОН, имел наименьший номер	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{CH}_3 & & & & & & & & \\  & & & &   & & & & & & & & \\  7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & & & & & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\  & &   & & & &   & & & &   & & \\  & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & 1 & & \\  & & & & & & & & & & \text{CH}_2\text{OH} & &   \end{array}  $
Назвать алкан, соответствующий самой длинной цепи, указав положение всех заместителей	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \boxed{\text{CH}_3} & & & & & & & & \\  & & & &   & & & & & & & & \\  7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & & & & & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\  & &   & & & &   & & & &   & & \\  & & \boxed{\text{CH}_3} & & & & \boxed{\text{CH}_3} & & & & 1 & & \\  & & & & & & & & & & \text{CH}_2\text{OH} & &   \end{array}  $ 2,4,4,6-тетраметилгептан.....
Обозначить гидроксильную группу суффиксом -ол	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{CH}_3 & & & & & & & & \\  & & & &   & & & & & & & & \\  7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & & & & & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\  & &   & & & &   & & & &   & & \\  & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & 1 & & \\  & & & & & & & & & & \text{CH}_2\text{OH} & &   \end{array}  $ 2,4,4,6-тетраметилгептанол...
Цифрой указать положение группы -ОН	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{CH}_3 & & & & & & & & \\  & & & &   & & & & & & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\  & &   & & & &   & & & &   & & \\  & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & 1 & & \\  & & & & & & & & & & \text{CH}_2\text{OH} & &   \end{array}  $ 2,4,4,6-тетраметилгептанол-1

## Электронное строение



Атомы углерода в алканолах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Молекулы алканолов содержат полярные связи

С–Н, С–О, О–Н. Поскольку электроотрицательность атома кислорода больше электроотрицательности атомов водорода и углерода, он имеет частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , а атомы углерода и водорода – частичные положительные заряды  $\delta^+$  и  $\delta^+$ . Полярность связи О–Н больше полярности связи С–О вследствие большей разности электроотрицательностей кислорода и водорода. Однако электронодонорные алкильные заместители уменьшают полярность этой связи, поэтому алканолаы проявляют еще более слабые кислотные свойства, чем вода. В воде спирты не диссоциируют, т.е. являются неэлектролитами.

### Физические свойства

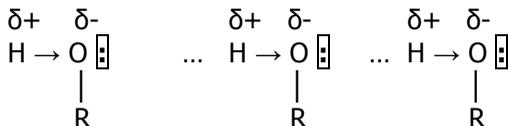
Полярность связи О–Н и наличие неподеленных пар электронов у атома кислорода определяют физические свойства спиртов.

Температуры кипения спиртов больше температур кипения соответствующих алканов с тем же числом атомов углерода. Это объясняется ассоциацией молекул алканолов вследствие образования межмолекулярных водородных связей.

**Водородная связь** – это особый вид связи, которая осуществляется при участии атома водорода гидроксильной или аминогруппы одной молекулы и атомами с большой электроотрицательностью (O, N, F, Cl) другой молекулы. Чем большим положительным зарядом обладает атом водорода и чем больше способность другого атома отдавать свои неподеленные электронные пары, тем легче образуется водородная связь (ВС) и тем она прочнее.

Прочность ВС значительно меньше прочности ковалентной связи (КС): энергия (E) образования ВС обычно не превышает 5-7 ккал/моль, средняя E образования КС колеблется в пределах 80-110 ккал/моль.

Образование межмолекулярных ВС между молекулами спирта можно показать так:



Водородная связь осуществляется в спиртах за счет электростатического притяжения и слабого донорно-акцепторного взаимодействия между атомами водорода и кислорода.

## Органическая химия

В результате ассоциации в гомологическом ряду спиртов нет газообразных веществ:

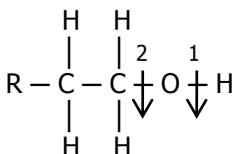


→  
 $t_{\text{кип}}$  и  $t_{\text{пл}}$  увеличиваются

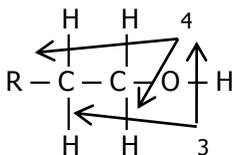
Все алканолаы легче воды, бесцветны; жидкие имеют резкий запах, твердые запаха не имеют. В отличие от предельных углеводородов спирты растворяются в воде, что объясняется образованием межмолекулярной водородной связи между молекулами спирта и воды. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворяются в воде, с увеличением числа углеродных атомов растворимость уменьшается, высшие спирты не растворяются в воде.

### Химические свойства

Особенности электронного строения спиртов определяют и их химические свойства. Для спиртов характерны реакции, протекающие с гетеролитическим расщеплением полярных связей O-H, C-O, C-H: реакции замещения, отщепления, окисления. В реакциях замещения участвует один реакционный центр: связь O-H (1) или связь C-O (2):

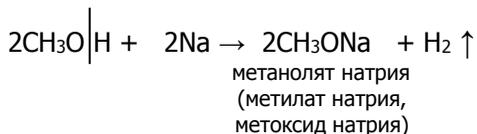


В реакциях отщепления и окисления участвуют две связи. Дегидрирование и окисление происходит с разрывом связей O-H и C-H у атома углерода, содержащего гидроксогруппу (3). Разрушение связей C-O и C-H (у соседнего атома углерода) приводит к дегидратации спиртов (4):



### I. Реакции замещения

1. Замещение атома водорода гидроксильной группы вследствие разрыва связи O-H: а) взаимодействие с активными металлами с образованием алкоголятов (алканолятов, алкоксидов) металлов  $(RO)_x Me$ :

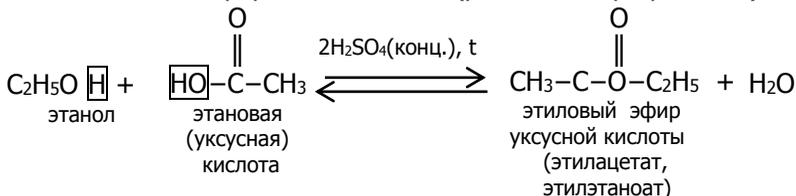


Эти реакции протекают только в безводной среде в присутствии воды алкоголяты полностью гидролизуются:



б) взаимодействие с карбоновыми кислотами с образо-

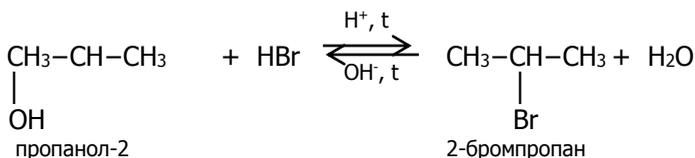
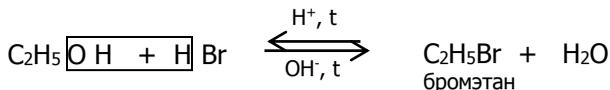
ванием сложных эфиров  $R - \overset{O}{\parallel} C - OR'$  (реакция этерификации):



Реакция этерификации обратима и происходит как нуклеофильное замещение, в котором нуклеофилом является спирт.

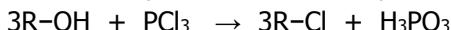
2. Замещение гидроксильной группы вследствие разрыва связи C-O (нуклеофильное замещение гидроксила):

а) взаимодействие с галогеноводородами с образованием галогеналканов  $RHal$  ( $Hal - Cl, Br$ ):

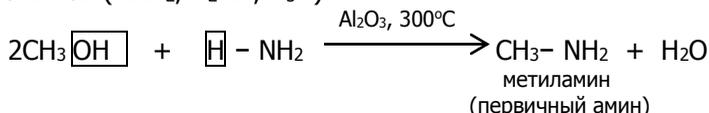


## Органическая химия

В данной реакции нуклеофильное замещение гидроксила осуществляется галогениданионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Бромоводород реагирует активнее, чем хлороводород. Из спиртов наиболее реакционноспособны третичные спирты; спирты можно превратить в галогенпроизводные действием и других реагентов, например хлоридов фосфора:

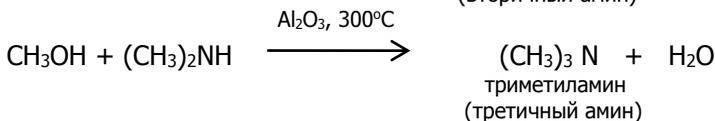
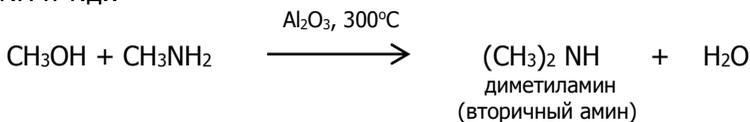


б) взаимодействие с аммиаком с образованием алкиламинов ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ):

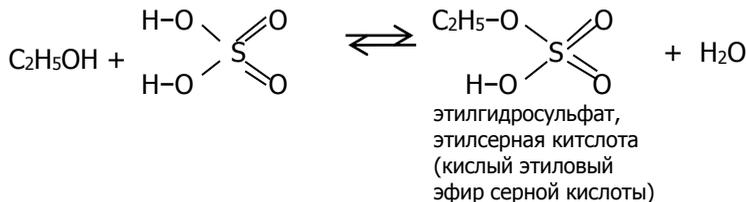


В ходе реакции нуклеофильный реагент – аммиак – взаимодействует за счет неподеленной пары электронов атома азота с атомом углерода, связанным с группой  $-\text{OH}$  и имеющим частичный положительный заряд.

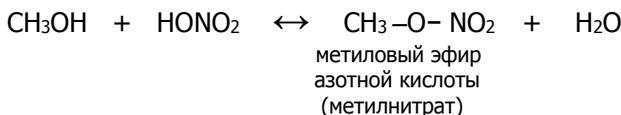
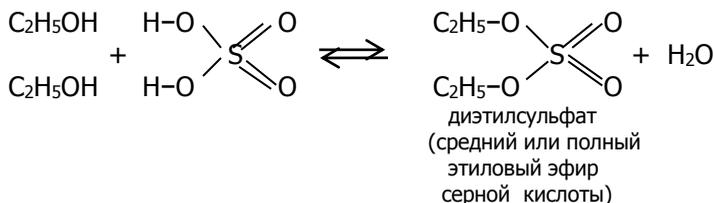
Образовавшийся первичный амин может вступать в реакцию со второй молекулой спирта, образуя диалкиламин  $\text{R}_2\text{NH}$  и т.д.:



в) взаимодействие с кислородсодержащими неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров (реакция этерификации). Многоосновные кислоты образуют несколько сложных эфиров (средний и кислые):



## Органическая химия

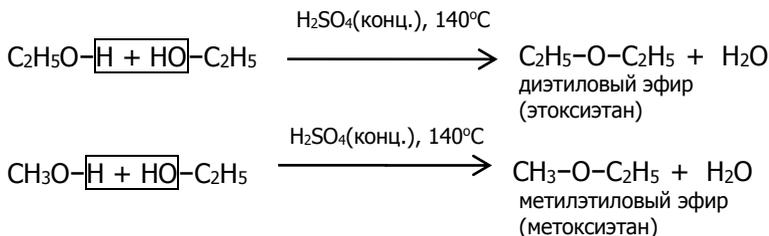


В случае слабых кислот реакцию проводят в присутствии катализатора – сильной кислоты.

## II. Реакции отщепления

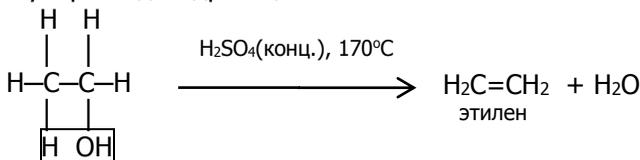
1. Дегидратация, т.е отщепление воды:

а) межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простых – диалкиловых – эфиров  $\text{ROR}'$  происходит по механизму нуклеофильного замещения. Реакции могут протекать с участием одного спирта или разных спиртов:



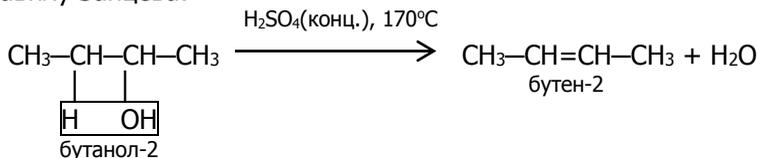
б) внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

Внутримолекулярная дегидратация происходит по механизму элиминирования (процесс отщепления от молекулы органического соединения атомов или атомных групп без замены их другими.) Первый член гомологического ряда алканолов – метанол – не вступает в реакцию внутримолекулярной дегидратации.



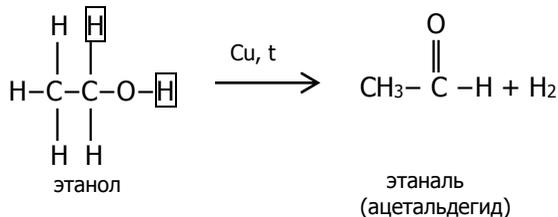
## Органическая химия

При переходе от первичных спиртов к вторичным и третичным спиртам отщепление воды облегчается. Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева:



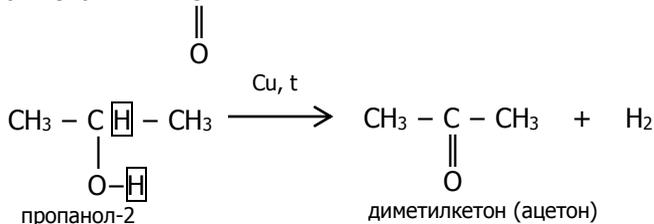
2. Дегидрирование: а) первичные спирты при

дегидрировании образуют альдегиды  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ :



В организме человека этот процесс происходит под действием фермента алкогольдегидрогеназы;

б) вторичные спирты в результате дегидрирования образуют кетоны  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ :

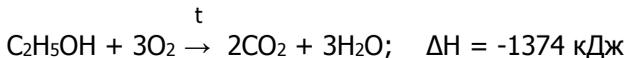


в) третичные спирты не дегидрируются.

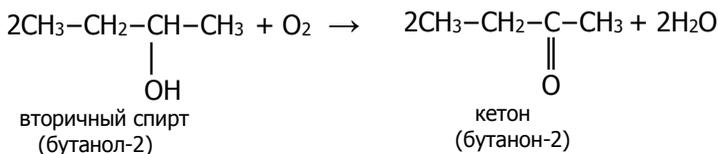
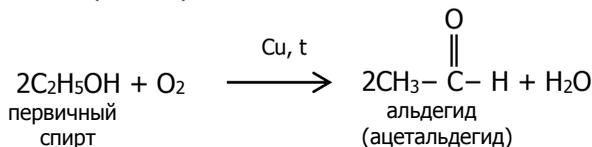
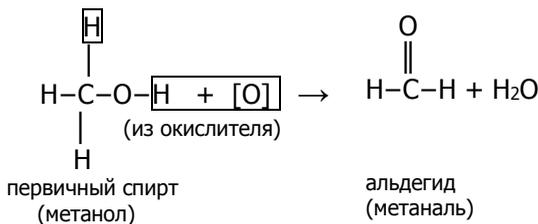
### III. Реакции окисления

1. Горение (полное окисление). Спирты горят с выделением большого количества теплоты (на этом основано использование спиртовок):

## Органическая химия



2. Неполное окисление под действием окислителей кислорода воздуха в присутствии катализаторов (Cu, Pt, Ag), перманганата калия, дихромата калия и др. Реакции неполного окисления спиртов по своим результатам аналогичны реакциям дегидрирования: первичные спирты окисляются до альдегидов (в избытке окислителя происходит дальнейшее окисление альдегидов до соответствующих карбоновых кислот), вторичные – до кетонов:

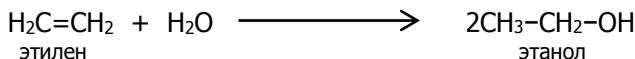


Таким образом, реакции дегидрирования спиртов по своей химической сущности являются реакциями окисления. Третичные спирты окисляются с трудом. Окисление сопровождается разрывом связи C-C, в результате образуются продукты с меньшим числом атомов углерода в цепи.

### Способы получения алканолов

#### 1. Гидратация алкенов.

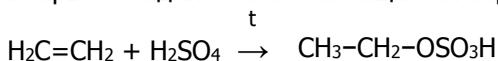
Присоединение воды к алкенам происходит в присутствии серной или фосфорной кислоты как катализатора:



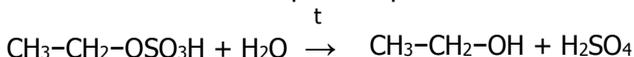
Кроме прямой гидратации этилена, существует также сернокислотная гидратация, протекающая в две стадии:

## Органическая химия

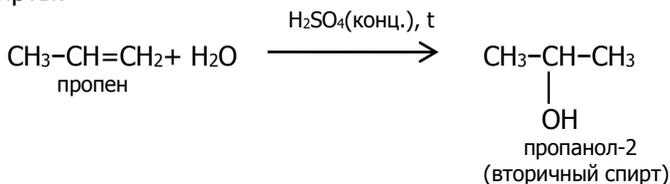
- на первой стадии этилен поглощается серной кислотой:



- на второй стадии этилсерная кислота гидролизуется с образованием этилового спирта и серной кислоты:

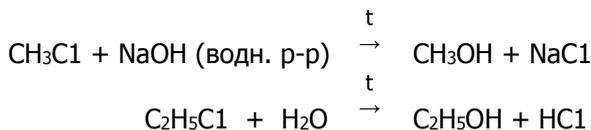


При гидратации гомологов этилена в соответствии с правилом Марковникова образуются вторичные и третичные спирты:



### 2. Гидролиз галогеналканов.

При взаимодействии галогеналкана с водой или щелочью происходит нуклеофильное замещение атома галогена группой  $-\text{OH}$ :

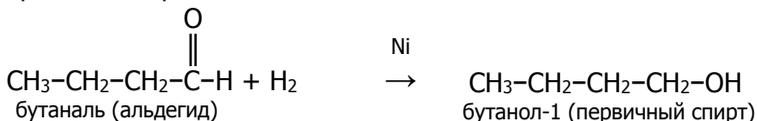


Обратите внимание, что при действии **спиртового раствора** щелочи на галогеналканы происходит отщепление галогеноводорода и образование алкена (см. способы получения алкенов).

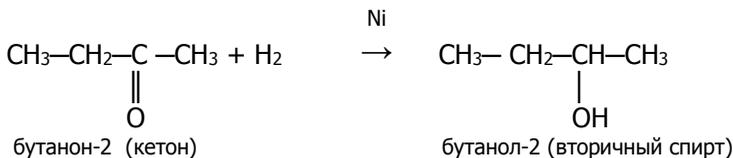
### 3. Гидрирование альдегидов и кетонов.

Как уже было отмечено выше, дегидрирование спиртов по своей химической сущности является окислением. Обратная реакция – гидрирование альдегидов и кетонов – является, таким образом, их **восстановлением**.

При гидрировании карбонильных соединений в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны – до вторичных спиртов:

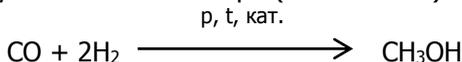


## Органическая химия



## 4. Специфические способы получения.

Метанол получают восстановлением CO при 300 - 400°C и 20 Мпа в присутствии катализатора (ZnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):



Этанол образуется при брожении (ферментации) углеводов – глюкозы или крахмала:

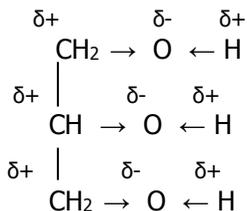

**Предельные многоатомные спирты (полиолы)**

К многоатомным относятся спирты, содержащие в молекуле две гидроксильные группы и более. Алкандиолы содержат гидроксилы при соседних или более удаленных друг от друга углеродных атомах. Из двухатомных спиртов наиболее важен этандиол-1,2, или этиленгликоль  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ . Свойства



многоатомных спиртов рассмотрим на примере простейшего трехатомного спирта – глицерина, или пропантриола-1,2,3.

Электронное строение глицерина



Присутствие нескольких групп –ОН в молекулах многоатомных спиртов повышает их реакционную способность по сравнению с одноатомными спиртами. Отрицательный индуктивный эффект соседних кислородных атомов увеличивает полярность связи О–Н.

Это усиливает кислотные свойства многоатомных спиртов: водородные атомы гидроксильных групп становятся более подвижными и замещаются металлом при взаимодействии спиртов с основаниями. Заряды  $\delta+$  на атомах углерода также увеличиваются, что облегчает реакции нуклеофильного замещения  $\text{OH}$ -групп.

### Физические свойства

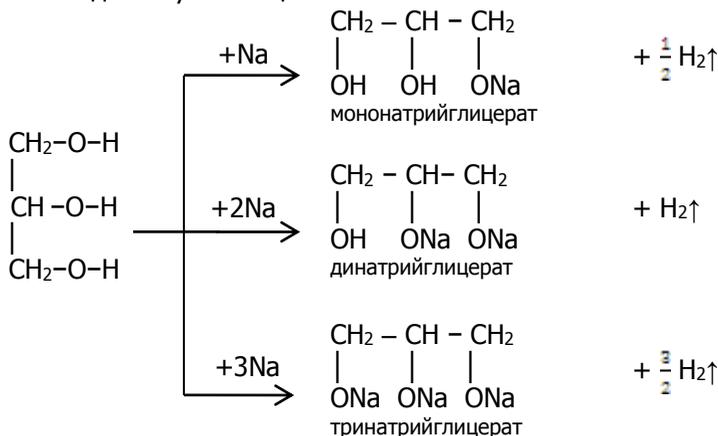
Глицерин – вязкая, бесцветная, сладковатая на вкус нетоксичная жидкость с  $t_{\text{кип.}} = 290^\circ\text{C}$ . Смешивается с водой во всех отношениях. Более высокие температуры кипения и лучшая растворимость в воде многоатомных спиртов объясняются большим числом гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей.

### Химические свойства

Многоатомные спирты вступают в реакции, характерные для предельных одноатомных спиртов. При этом могут образоваться моно-, ди- и тризамещенные продукты.

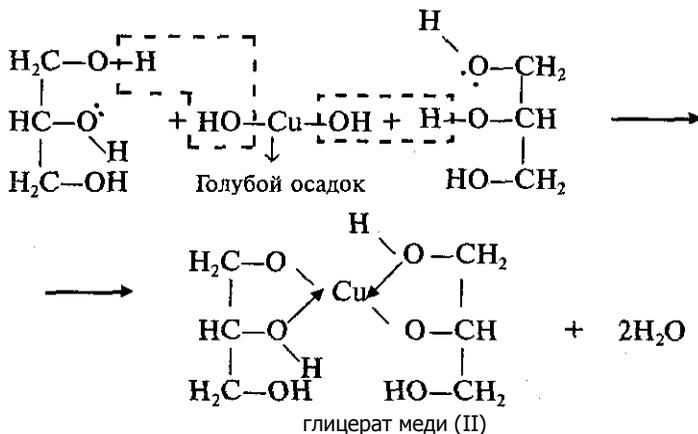
## I. Замещение атомов водорода гидроксильных групп

1. Как и одноатомные спирты, многоатомные спирты взаимодействуют со щелочными металлами:



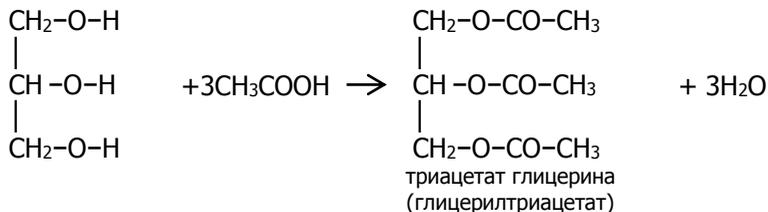
2. Наличие нескольких  $\text{OH}$ -групп в молекулах многоатомных спиртов обуславливает увеличение подвижности и способности к замещению гидроксильных атомов водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Поэтому, в отличие от алканолов, многоатомные спирты взаимодействуют с

гидроксидами тяжелых металлов (например, с гидроксидом меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Продуктами этих реакций являются внутрикислородные («хелатные») соединения, в молекулах которых атом тяжелого металла образует как обычные ковалентные связи  $\text{Me}-\text{O}$  за счет замещения атомов водорода  $\text{OH}$ -групп, так и донорно-акцепторные связи  $\text{Me} \leftarrow \text{O}$  за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода других  $\text{OH}$ -групп:



Нерастворимый в воде  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  голубого цвета растворяется в глицерине с образованием ярко-синего раствора глицерата меди (II). Эта реакция является качественной реакцией на все многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода.

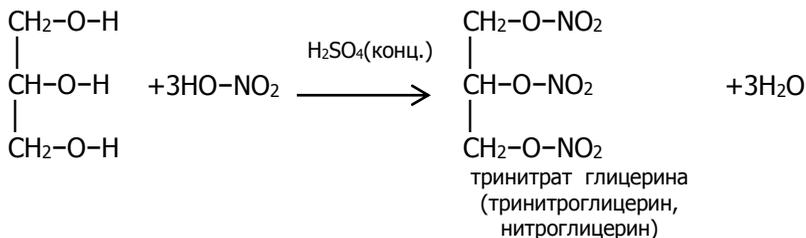
3. Многоатомные спирты, как и одноатомные, взаимодействуют с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров:



Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот представляют собой жиры (см. тему «Сложные эфиры. Жиры»).

## II. Замещение гидроксильных групп

1. Взаимодействие многоатомных спиртов с неорганическими кислотами, как и в случае одноатомных спиртов, приводит к образованию сложных эфиров:



Тринитроглицерин – взрывчатое вещество и одновременно лекарственный препарат: 1%-ный спиртовой раствор нитроглицерина применяется в медицине в качестве средства, расширяющего сосуды сердца.

2. Взаимодействие многоатомных спиртов с галогеноводородами.

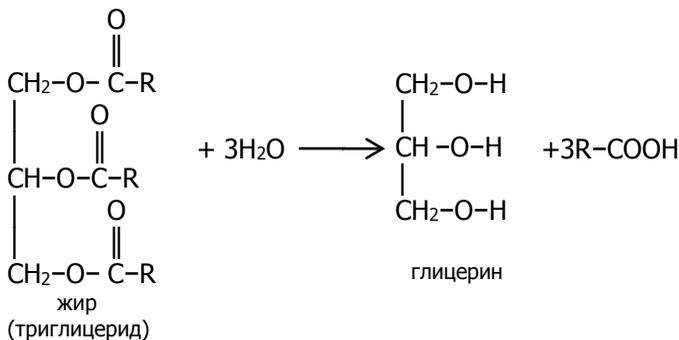
Галогенгидрины – продукты замещения одной или двух гидроксильных групп в молекулах многоатомных спиртов на галогены – образуются сравнительно легко. Последняя OH-группа замещается значительно труднее. При действии бромоводорода на глицерин получается смесь двух изомерных дибромидов:



### Получение многоатомных спиртов

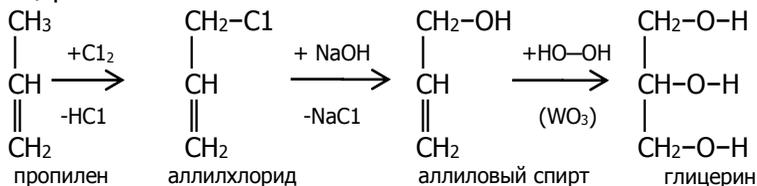
Гликоли могут быть получены теми же способами, что и алканола: гидролизом симметричных дигалогенпроизводных алканов и окислением алкенов по реакции Вагнера водным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

**Способы получения глицерина.** 1. Гидролиз жиров – основной способ получения глицерина:



Гидролиз протекает в присутствии кислот или щелочей в качестве катализаторов, а также под действием ферментов (подробнее об этом в теме «Сложные эфиры. Жиры»).

2. В последнее время глицерин получают из пропилена. Существует несколько вариантов этого синтеза. По одному из них пропилен хлорируют при  $t = 440\text{-}500^\circ\text{C}$ , полученный аллилхлорид гидролизуют раствором NaOH. На полученный в результате гидролиза аллиловый спирт действуют пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который в присутствии катализатора присоединяется к спирту по двойной связи с образованием глицерина:



### Применение важнейших спиртов



**Обратите внимание:** метанол чрезвычайно ядовит, прием внутрь 5-10мл приводит к слепоте, 30 мл – к смерти.



В медицине  $C_2H_5OH$  применяется как дезинфицирующее средство и средство для компрессов, используется для приготовления экстрактов и настоек, как растворитель для многих лекарственных препаратов.

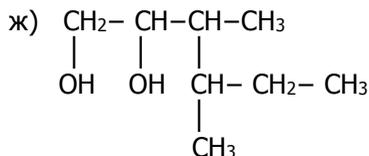
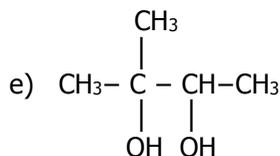
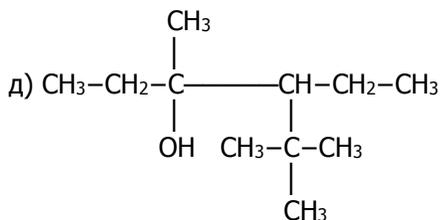
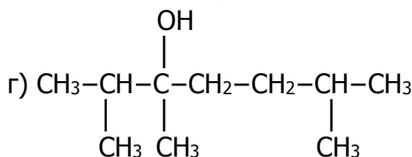
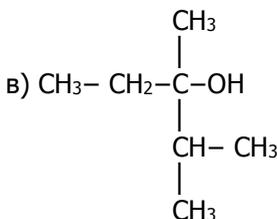
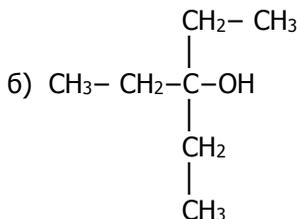
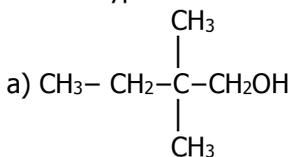
### Вопросы для контроля

1. Что такое спирты и какова их общая формула?
2. Что такое атомность спирта? Как классифицируются спирты по атомности? Приведите формулы простейших представителей одно-, двух-, трехатомных спиртов.
3. Как классифицируются спирты по строению углеводородного радикала?
4. Какие спирты называются: а) первичными; б) вторичными; в) третичными?
5. Какую общую формулу имеют предельные одноатомные спирты? Какие типы изомерии для них возможны?
6. Укажите причины образования межмолекулярных водородных связей (МВС) в спиртах. Объясните влияние МВС на физические свойства спиртов.
7. В каких реакциях происходит замещение атомов водорода гидроксильной группы в молекулах алканолов?
8. В каких реакциях происходит замещение гидроксильной группы в молекулах алканолов?
9. Какие реакции алканолов относятся к реакциям отщепления?
10. Какие вещества образуются в результате окисления спиртов? Какой вид реакций окисления аналогичен реакциям дегидрирования спиртов?
11. Каковы способы получения спиртов?
12. Чем объясняется большая реакционная способность многоатомных спиртов по сравнению с алканолами?

13. Какая реакция является качественной реакцией на многоатомные спирты?

### Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие спирты по международной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы следующих спиртов:

а) 3-этилпентанол-3; б) 2,2,4,4,-тетрамтилгептанол-1;

в) 2-метил-4-этилгексанол-2;

г) 3-изопропил-4-метилгексанол-3;

д) 2-метилбутандиол-1,4; е) 2,3-диметилпентандиол-2,3;

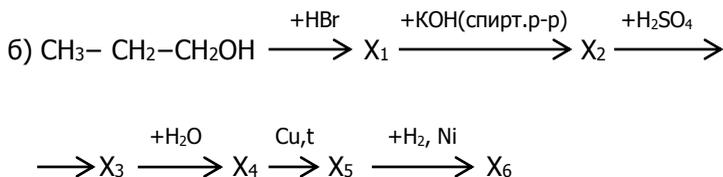
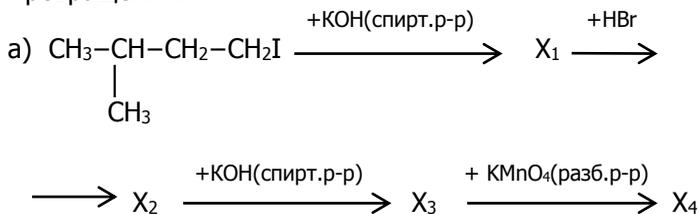
ж) 2-этилгексантриол-1,3,5.

3. Напишите структурные формулы вторичных спиртов с эмпирической формулой  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  и третичных спиртов с

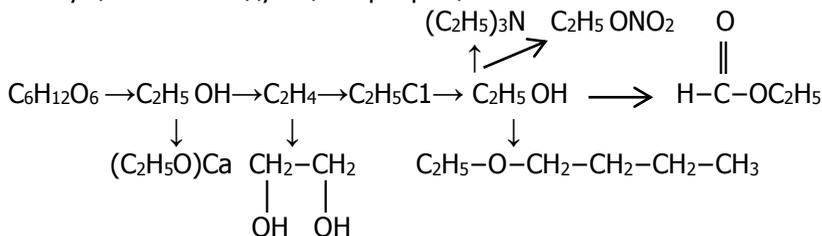
## Органическая химия

эмпирической формулой  $C_6H_{13}OH$ . Назовите изомеры по международной номенклатуре.

- Напишите структурные формулы сложных эфиров, образующихся из: а) уксусной кислоты и пропанола-1; б) уксусной кислоты и пропанола-2; в) фосфорной кислоты и этанола (средние и кислые эфиры). Назовите сложные эфиры.
- Напишите уравнения реакций получения следующих простых эфиров: а) метилизопропилового; б) этилпропилового; в) моноэтилового эфира этиленгликоля.
- Напишите и назовите по международной номенклатуре соединения, образующиеся в результате следующих превращений:

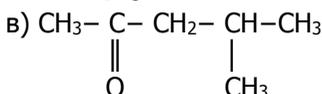
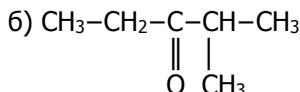
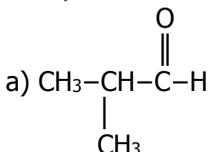


- Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



- Напишите уравнения реакций получения следующих спиртов путем гидратации соответствующих алкенов: а) 3,3-диметилбутанол-2; б) 2-метилпентанол-2;

- в) 3-метилгексанол-2. Назовите вещества, которые образуются в результате каталитического дегидрирования данных спиртов.
9. Какие одноатомные спирты образуются при восстановлении следующих соединений:



Напишите уравнения реакций внутри- и межмолекулярной дегидратации для полученных спиртов.

10. Напишите уравнения реакций получения из пропанола-1:  
а) пропанола-2; б) 1,2-дихлорпропана; в) пропандиола-1,2.

### 3.2. Гидроксильные соединения: фенолы

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп у атомов углерода бензольного кольца.

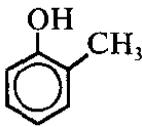
(Вспомните: в молекулах ароматических спиртов гидроксильная группа находится у насыщенного атома углерода боковой цепи).

По числу гидроксильных групп –ОН, которое определяет атомность фенола, различают одноатомные (аренолы), двухатомные (арендиолы) и трехатомные (арентриолы) фенолы.

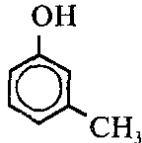
#### Простейшие одноатомные фенолы



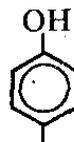
фенол  
(гидроксибензол,  
карболовая  
кислота)



*o*-крезол  
(*o*-метилфенол)



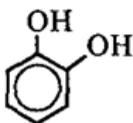
*m*-крезол  
(*m*-метилфенол)



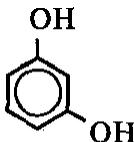
*p*-крезол  
(*p*-метилфенол)

## Органическая химия

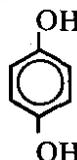
## Простейшие двухатомные фенолы



пирокатехин (1,2-дигидроксибензол)

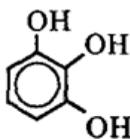


резорцин (1,3-дигидроксибензол)

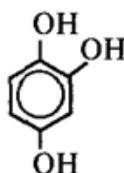


гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)

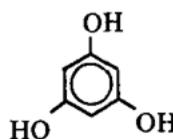
## Простейшие трехатомные фенолы



пирогаллол (1,2,3-тригидроксибензол)



гидроксигидрохинон (1,2,4-тригидроксибензол)

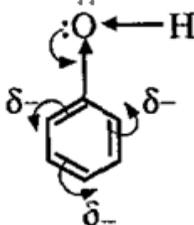


флороглуцин (1,3,5-тригидроксибензол)

**Физические свойства фенолов**

При обычных условиях большинство фенолов представляют собой бесцветные кристаллические вещества с резким характерным запахом. Они плохо растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях (спирт, эфир); при хранении на воздухе постепенно темнеют вследствие окисления. Это токсичные вещества, которые вызывают трудно заживающие ожоги кожи, раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

Электронное строение молекулы фенола



Гидроксильная группа является эффективным *орто-пара*-ориентантом в бензольном кольце. Она увеличивает электронную плотность в ароматическом ядре фенола и облегчает реакции электрофильного замещения в нем за счет

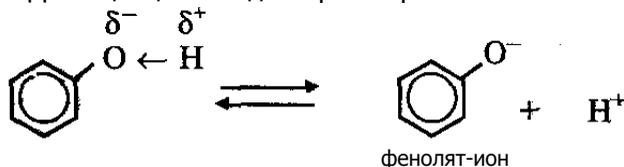
мезомерного влияния атома кислорода (+M > -I). В связи с этим на атоме кислорода возникает дефицит электронной плотности, что приводит к увеличению полярности связи O—H и облегчает отщепление протона. Поэтому фенолы в отличие от спиртов диссоциируют в водных растворах.

### Химические свойства

Химическое поведение фенола определяется присутствием в его молекуле полярной группы —OH и бензольного кольца. Реакции гидроксильной группы происходят в основном с замещением атома водорода. Замещение гидроксильной группы в фенолах трудно осуществимо.

#### I. Реакции с участием гидроксильной группы.

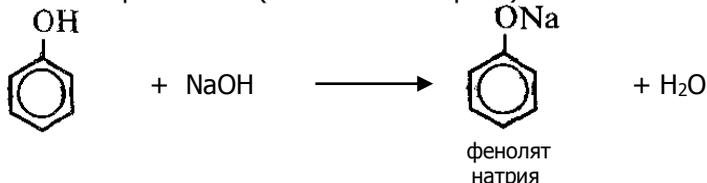
1. Диссоциация в водных растворах



Фенол является слабой кислотой.

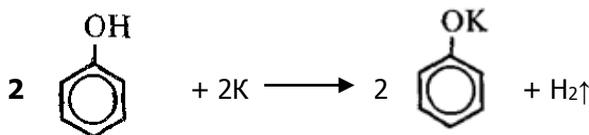
2. Реакции замещения атома водорода гидроксильной группы:

а) взаимодействие с водными растворами щелочей с образованием фенолятов (отличие от спиртов):



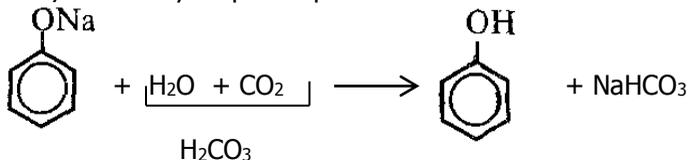
Феноляты как соли слабой кислоты частично гидролизуются в водном растворе;

б) взаимодействие с активными металлами с образованием фенолятов (сходство со спиртами):

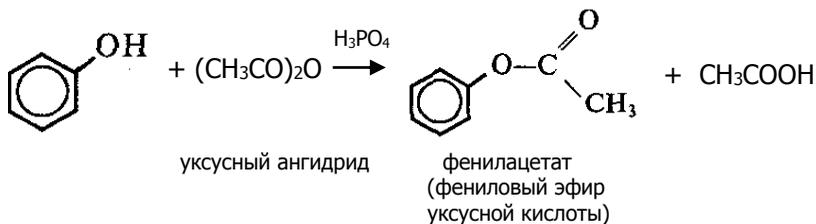


Органическая химия

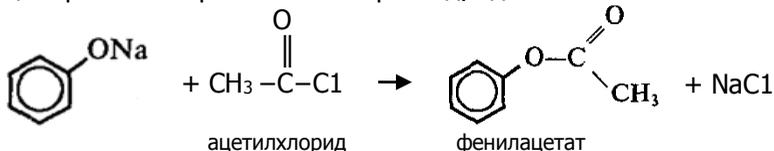
Фенол можно выделить из фенолятов действием кислот. Слабые кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) также вытесняют фенол как еще более слабую кислоту из растворов ее солей:



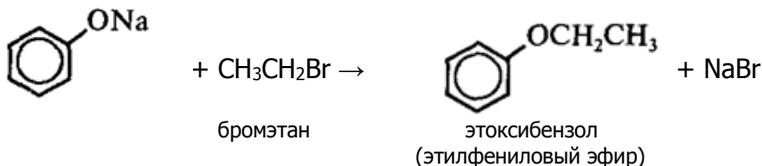
в) взаимодействие с ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот (ацилирование фенола) с образованием сложных эфиров. Фенол – более слабый нуклеофил, чем спирты, вследствие уменьшения электронной плотности на атоме кислорода. Поэтому фенол не вступает в реакцию этерификации. Для получения сложных эфиров нужно увеличить нуклеофильную силу фенола (перевести его в фенолят) или карбонильную активность ацилирующего агента (использовать вместо карбоновой кислоты ее ангидрид или галогенангидрид):



Чаще всего сложные эфиры фенола получают ацилированием фенолятов хлорангидридами кислот:



г) взаимодействие с галогеналканами в щелочной среде с образованием простых эфиров. Фенол в щелочной среде образует фенолят. Феноляты легко алкилируются при действии на них галогеналканов. Такое алкилирование протекает как обычное нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода:



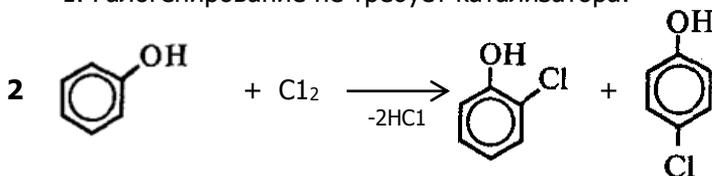
д) взаимодействие с хлоридом железа (III) – **качественная реакция на фенол.**

В водном растворе фенол взаимодействует с  $\text{FeCl}_3$  с образованием комплексного фенолята фиолетового цвета. Окраска исчезает после прибавления сильной кислоты или этанола.

## II. Реакции с участием бензольного кольца – реакции электрофильного замещения.

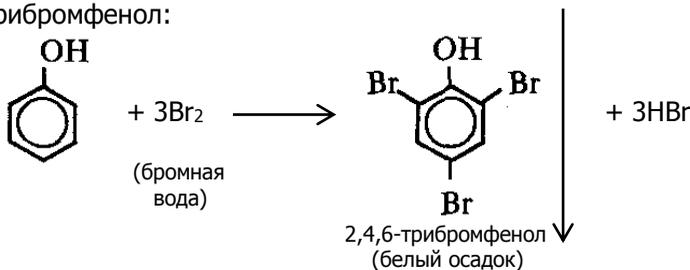
Фенол взаимодействует с электрофильными реагентами легче и в более мягких условиях, чем бензол. Важнейшими превращениями фенола, в которых участвует ароматическое ядро, являются реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования.

1. Галогенирование не требует катализатора:



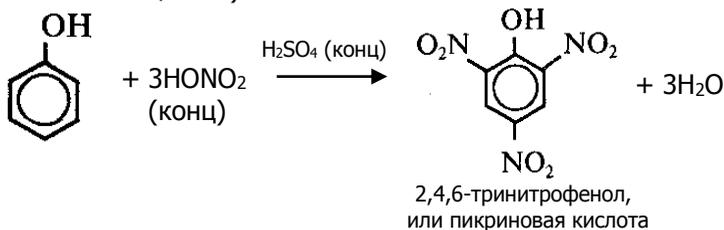
*o*-хлорфенол *l*-хлорфенол

При полном хлорировании можно получить пентахлорфенол. Особенно легко происходит бромирование в разбавленных водных растворах; сразу образуется 2,4,6-трибромфенол:



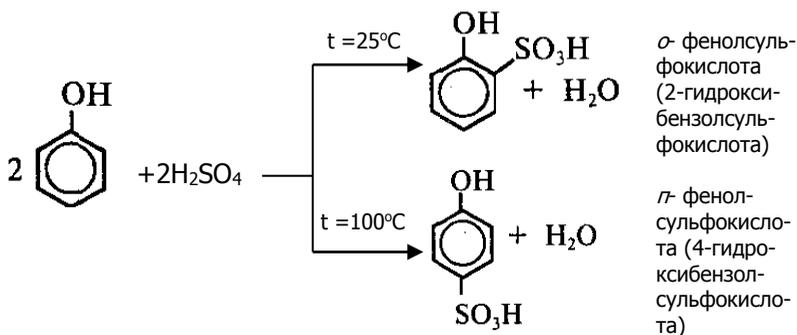
Эту реакцию также иногда используют как качественную реакцию на фенол.

2. Нитрование. При нитровании фенола разбавленной азотной кислотой получают *о*- и *п*-нитрофенолы, концентрированной – динитрофенолы и конечный продукт нитрования 2,4,6-тринитрофенол (желтое кристаллическое взрывчатое вещество):



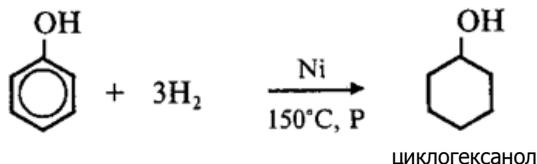
Электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре усиливают кислотность фенола, поэтому пикриновая кислота – сильная кислота, по силе приближается к соляной.

3. Сульфирование фенола приводит к фенолсульфовым кислотам: при 25°C образуется *о*-фенолсульфо кислота, при 100°C – *пара*-изомер:



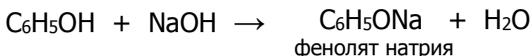
### Реакции присоединения

Гидрирование

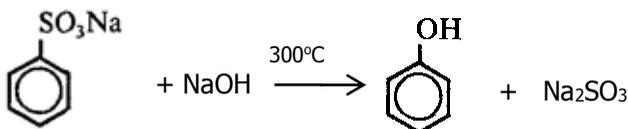


### Получение фенола

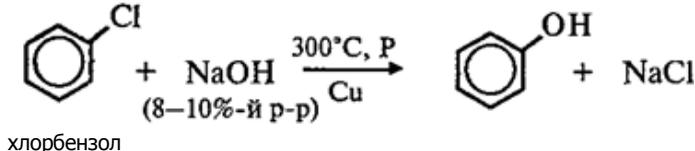
1. Из каменноугольной смолы (получают 10% производимого фенола). Каменноугольная смола содержит фенол и его гомологи – крезолы. Смолу обрабатывают раствором щелочи, при этом фенолы растворяются и переходят в раствор в виде фенолятов. Затем на полученный раствор действуют кислотой; феноляты разлагаются с образованием фенолов:



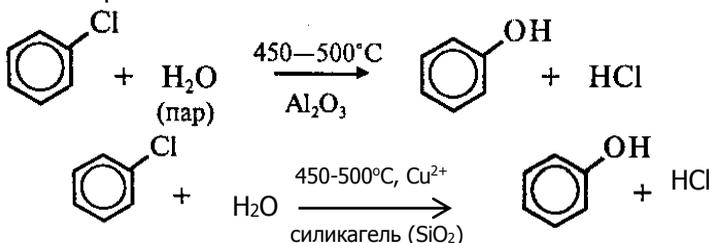
2. Сплавление солей бензолсульфокислоты со щелочью:



3. Взаимодействие хлорбензола со щелочами. Нуклеофильное замещение галогена на гидроксильную группу происходит в жестких условиях:

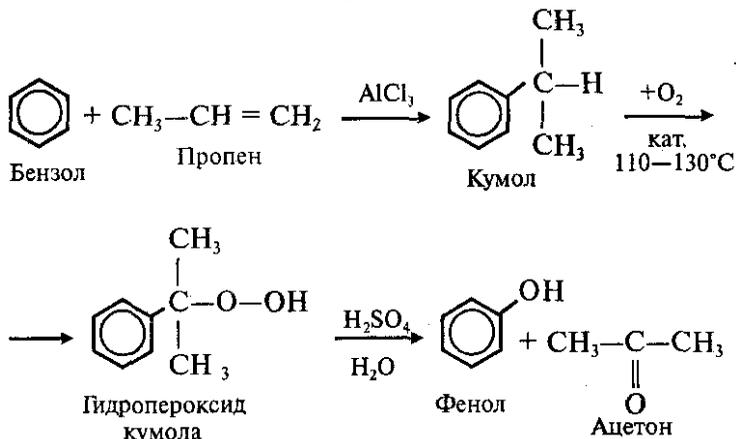


4. Гидролиз хлорбензола перегретым паром (450-500°C) над катализатором:



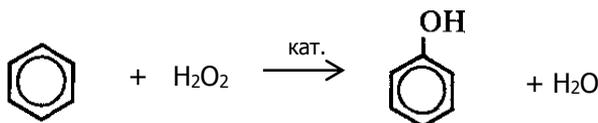
5. Окисление кумола (кумольный способ) – главный синтетический метод получения фенола. Кумол – это

изопропилбензол, который синтезируют из бензола и пропена. Образующийся при окислении кумола пероксид разлагается разбавленными кислотами на фенол и ацетон:



Кумольным способом получают сразу два ценных продукта – фенол и ацетон.

6. Прямое гидроксирование ароматического ядра бензола (в последнее время способ приобретает все большее значение):



Катализаторами служат соли металлов: Fe(II), Cu (II), Ti (III).

### Применение фенола



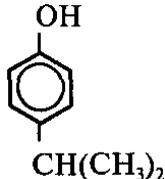
**Вопросы для контроля**

1. Что такое фенолы? Чем фенолы отличаются от ароматических спиртов по химическому строению?
2. Как классифицируют фенолы? Приведите примеры одно- и двухатомных фенолов.
3. Объясните взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Чем отличаются фенолы от спиртов по свойствам?
4. В каких реакциях проявляются слабокислотные свойства фенола?
5. Какие реакции характерны для бензольного ядра фенола?
6. Какая реакция является качественной реакцией на фенол?
7. Какими способами можно получить фенолы?

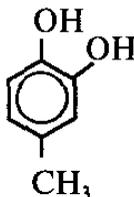
**Задания для самостоятельной работы**

1. Назовите следующие соединения:

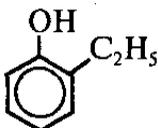
а)



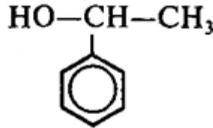
б)



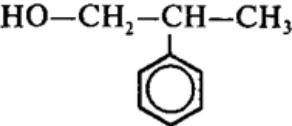
в)



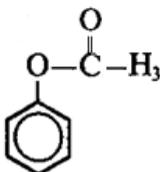
г)



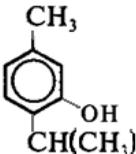
д)



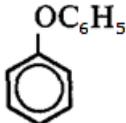
е)



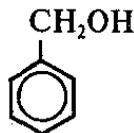
ж)



з)



и)

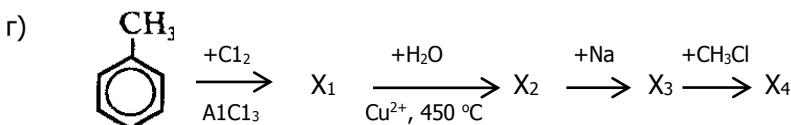
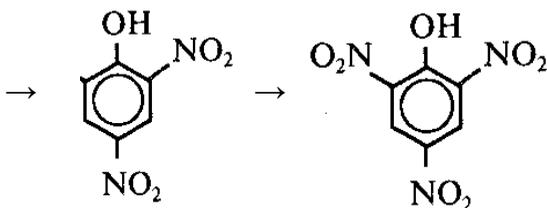
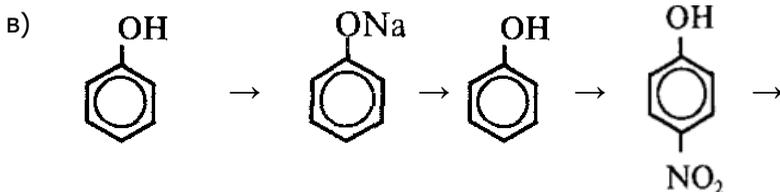
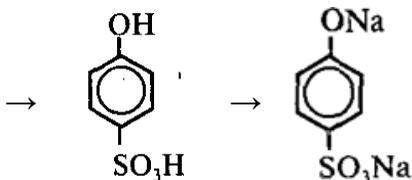
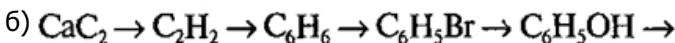
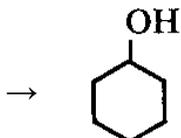
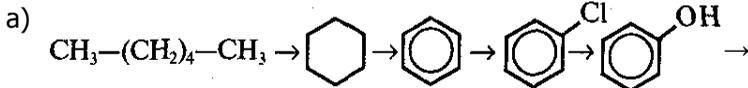


Какие из этих соединений относятся к фенолам, и какие – к ароматическим спиртам?

2. Напишите структурные формулы изомерных фенолов и ароматических спиртов состава  $C_8H_{10}O$ .

3. Напишите уравнения реакций получения из бензола следующих соединений: а) о-крезол; б) метоксибензол; в) 2,6-динитрофенол; г) пикриновая кислота; д) трибромфенол; е) пирокатехин; ж) гидрохинон.

4. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



5. В трех пробирках находится бутанол-1, этиленгликоль и раствор фенола в бензоле. С помощью каких химических реакций можно различить эти вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

### 3.3. Карбонильные соединения: альдегиды

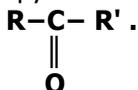
**Карбонильные соединения (оксосоединения)** – это органические соединения с общей формулой  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$ , где R и X

– атомы водорода или углеводородные радикалы, группа

$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$  называется **карбонильной группой**.

В зависимости от природы X карбонильные соединения подразделяются на альдегиды и кетоны.

**Кетоны** – это соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя углеводородными радикалами:

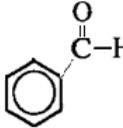


**Альдегиды** – это органические соединения, которые содержат карбонильную группу, связанную с атомом водорода – **альдегидную группу**:  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ .

Единственный альдегид, в котором альдегидная группа связана с атомом водорода – это метаналь. Углеводородный радикал R может быть алифатическим или алициклическим (предельным и непредельным), ароматическим.

Общая формула	Класс альдегидов	Примеры
$C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \quad (n \geq 0)$	Предельные (насыщенные)	$H-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ Метаналь $C_2H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ Пропаналь

## Органическая химия

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_n\text{H}_{2n-1}-\text{C}-\text{H} \quad (n \geq 2) \end{array}$	Непредельные (ненасыщенные)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{H} \\ \text{Пропеналь (акролеин)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_n\text{H}_{2n-3}-\text{C}-\text{H} \quad (n \geq 2) \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \text{Пропиналь (пропаргиловый альдегид)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Ароматические	 Бензойный альдегид (бензальдегид)

**Алифатические предельные (насыщенные) альдегиды**  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}-\text{H}$  ( $n \geq 0$ ).



Предельные альдегиды образуют гомологический ряд, некоторые представители которого приведены ниже.

Гомологический ряд предельных альдегидов

Формула альдегида	Название альдегида	
	по международной номенклатуре	тривиальное
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Метаналь	Муравьиный альдегид (формальдегид)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Этаналь	Уксусный альдегид (ацетальдегид)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Бутаналь	Масляный альдегид
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Пентаналь	Валериановый альдегид
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Гексаналь	Капроновый альдегид

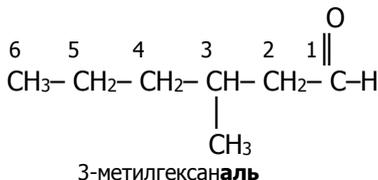
### Номенклатура и изомерия

Многие альдегиды имеют тривиальные названия, которые произведены от названий карбоновых кислот, получаемых при окислении альдегидов, и содержат слово «альдегид».

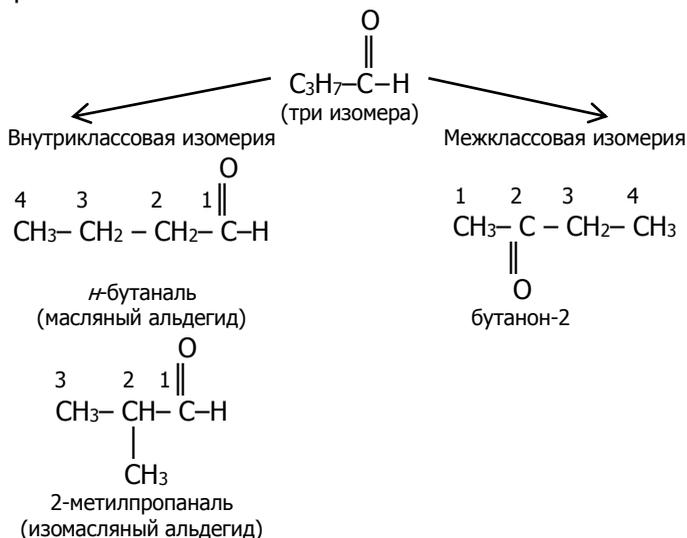
Название альдегида по международной номенклатуре составляют путем прибавления окончания *-аль* к названию алкана с тем же числом атомов углерода. При этом атом углерода альдегидной группы нумеруется цифрой 1.

Название альдегида по международной номенклатуре = Название алкана + Окончание *-аль*

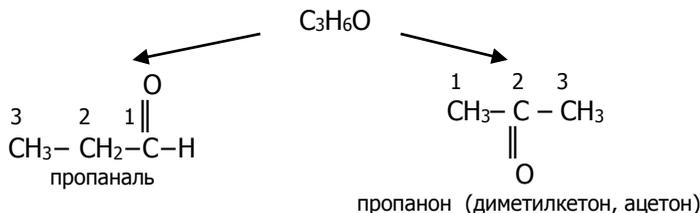
Например:



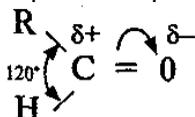
Внутриклассовая изомерия альдегидов определяется изомерией углеводородного радикала. Альдегиды являются изомерами кетонов.



## Органическая химия



## Электронное строение



В альдегидах карбонильный атом углерода находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии. В соответствии с этим он и связанные с ним атомы (O, H, C) располагаются в одной плоскости. Валентные углы между связями близки к углам в молекуле этилена.

Атом углерода карбонильной группы соединен с атомом кислорода двойной связью, которая состоит из  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Электроны  $\pi$ -связи смещены в сторону более электроотрицательного атома кислорода. Значительная разность электроотрицательностей атомов углерода и кислорода карбонильной группы и подвижность  $\pi$ -электронов двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  делают эту связь сильнополярной. В результате атом «O» имеет частичный отрицательный заряд  $\delta^-$ , а атом «C» – частичный положительный заряд  $\delta^+$ .

## Физические свойства

Альдегиды имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие алкоholes, так как между молекулами альдегидов не существует водородных связей. При обычных условиях первый член гомологического ряда альдегидов – формальдегид – представляет собой бесцветный газ с характерным раздражающим запахом:



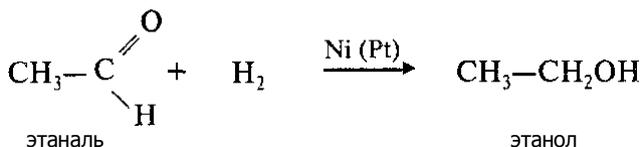
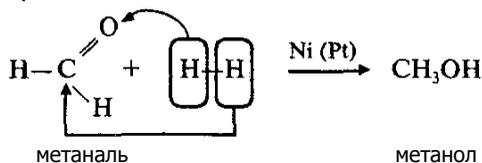
Большинство насыщенных альдегидов являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом. Низшие альдегиды имеют резкий запах, высшие альдегиды, содержащие 8-14 атомов углерода, - приятный запах. Альдегиды, содержащие 1-3 атома углерода, хорошо растворяются в воде, с увеличением числа атомов углерода растворимость уменьшается. Водный 37%-ный раствор формальдегида в воде называется формалином. Все альдегиды растворяются в органических растворителях. Альдегиды раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, оказывают вредное влияние на нервную систему.

### Химические свойства

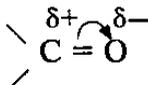
Альдегиды – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. Химические свойства альдегидов определяются присутствием в их молекулах полярной электроноакцепторной карбонильной группы. Альдегиды способны вступать в реакции присоединения, окисления, поликонденсации, полимеризации.

#### I. Реакции присоединения

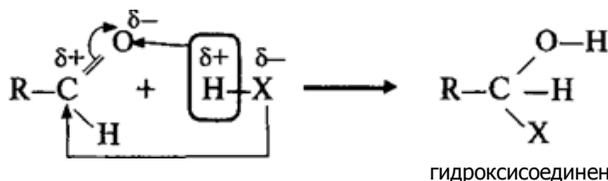
1. Гидрирование (восстановление) с образованием первичных спиртов  $RCH_2OH$



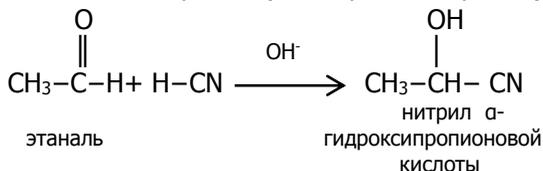
2. Реакции нуклеофильного присоединения. Вследствие поляризации связи



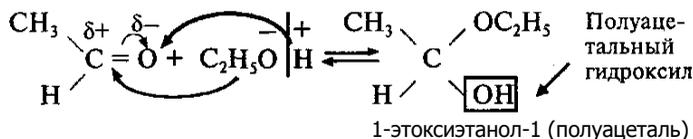
альдегиды могут присоединять различные нуклеофилы. При этом атом углерода карбонильной группы проявляет электрофильный, а атом кислорода – нуклеофильный характер:



а) Присоединение циановодородной кислоты с образованием циангидринов ( $\alpha$ - гидроксинитрилов)

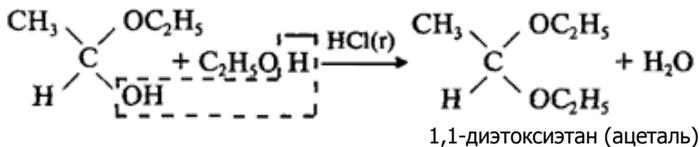


б) Присоединение спиртов с образованием полуацеталей  $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{OR}'$  и ацеталей  $\text{R}-\text{CH}(\text{OR}')_2$ . Алканола являются слабыми нуклеофилами, поэтому реакция идет без катализатора только с очень активными альдегидами (формальдегид, галогензамещенные альдегиды). Взаимодействие других альдегидов со спиртами происходит при кислотном катализе:



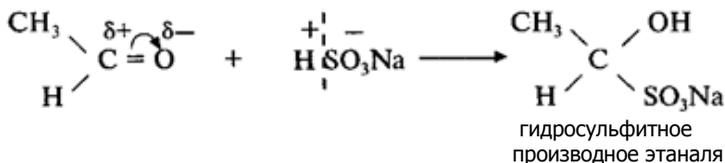
Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционноспособна.

В присутствии катализатора – хлороводорода  $\text{HCl}$  и при избытке спирта образуются ацетали  $\text{RCH}(\text{OR}')_2$  :



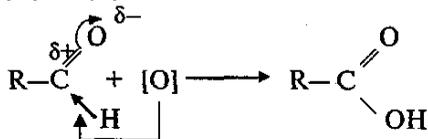
3. Присоединение гидросульфита натрия  $\text{NaHSO}_3$  с образованием гидросульфитных производных альдегидов:

## Органическая химия



Этой реакцией часто пользуются для выделения альдегидов из смесей или с целью их очистки.

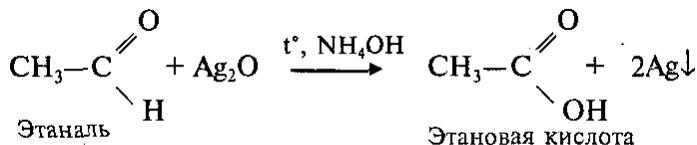
**II. Реакции окисления.** Электроноакцепторный характер карбонильной группы обуславливает увеличение полярности связи C–H, что проявляется в способности альдегидов к окислению. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов различными окислителями (сильные окислители: O<sub>2</sub> воздуха, подкисленный раствор K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или KMnO<sub>4</sub>; слабые окислители: аммиачный раствор оксида серебра (I), щелочной раствор сульфата меди (II) и др.):



Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и щелочным раствором сульфата меди (II) являются **качественными реакциями на альдегиды**.

1. Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (I) – «реакция серебряного зеркала».

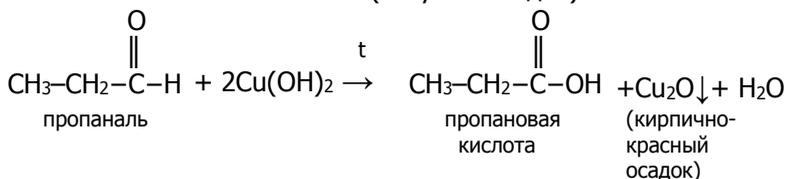
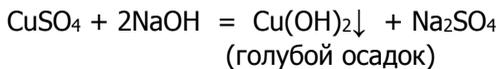
Оксид серебра (I) образуется в результате взаимодействия нитрата серебра (I) с NH<sub>4</sub>OH:



Металлическое серебро осаждается на стенках пробирки в виде тонкого слоя, образуя зеркальную поверхность.

## 2. Взаимодействие с гидроксидом меди (II).

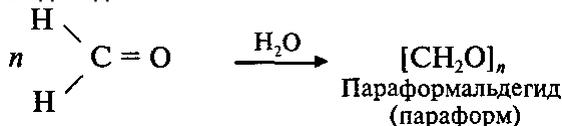
Для реакции используют свежеприготовленный  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , образующийся при взаимодействии растворимой соли меди (II) со щелочью:



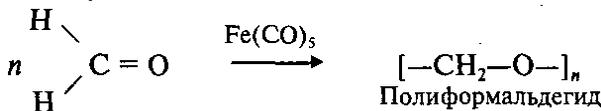
**III. Реакции полимеризации** (характерны для низших альдегидов). Эти реакции являются реакциями нуклеофильного присоединения. Формальдегид в зависимости от условий может образовать как циклический полимер, так и линейные полимеры. В кислой среде образуется тример метанала – триоксиметилен.

### 1. Линейная олимеризация

При испарении или длительном стоянии раствора формальдегида происходит образование полимера с  $n = 8-100$  – параформальдегида:



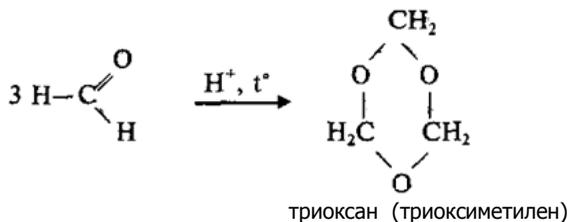
Полимеризация безводного формальдегида в присутствии катализатора – пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – приводит к образованию высокомолекулярного соединения с  $n = 1000$  – полиформальдегида (полиоксиметилен, полиоксиметилен-оксид):



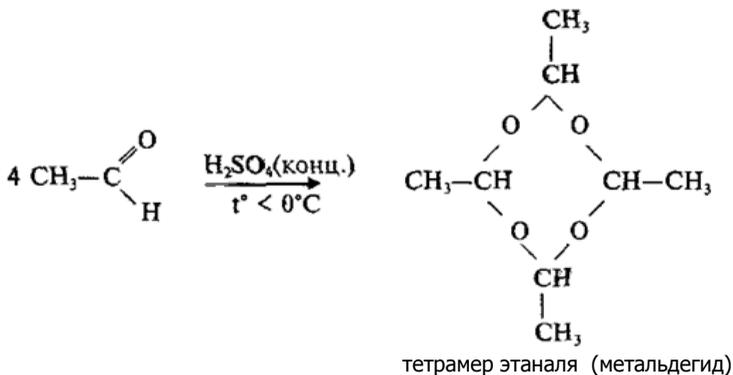
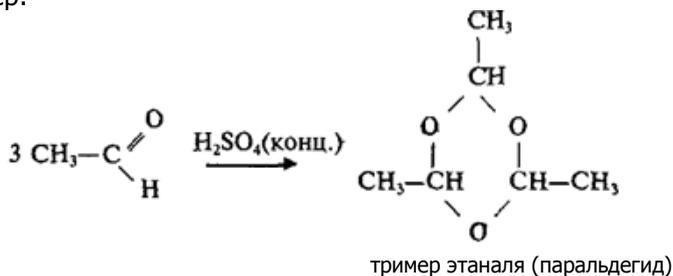
2. Циклическая полимеризация (тримеризация, тетрамеризация).

Тример метанала получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:

## Органическая химия



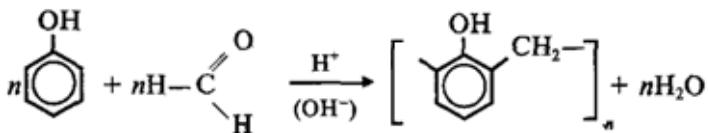
Уксусный альдегид образует циклические тример и тетрамер:



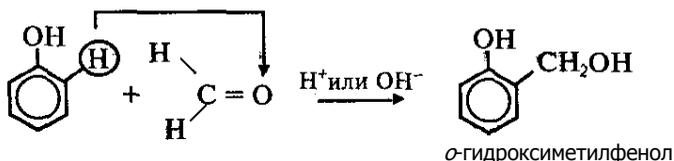
#### IV. Реакции поликонденсации.

**Поликонденсация** – это синтез полимера, основанный на реакциях замещения взаимодействующих между собой мономеров и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

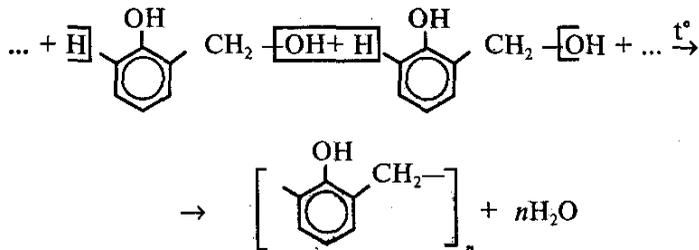
В кислой или щелочной среде при нагревании формальдегид образует с фенолом высокомолекулярные продукты – фенолформальдегидные смолы различного строения:



Эта реакция относится к реакциям электрофильного замещения в ароматическом ядре. Вначале происходит алкилирование бензольного ядра фенола молекулой формальдегида с образованием фенолоспирта:



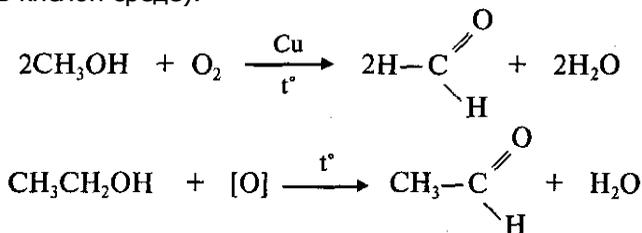
При нагревании происходит сшивание ароматических ядер «метиленовыми мостиками» в результате конденсации фенолоспиртов:



Фенолоформальдегидные смолы используются для получения пластических масс (фенопластов).

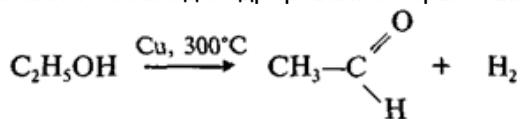
### Способы получения

1. Окисление первичных спиртов кислородом воздуха в присутствии катализатора или другими окислителями (например,  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде):



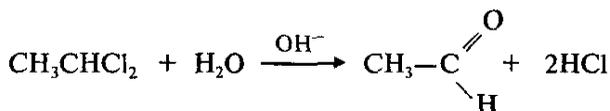
## Органическая химия

2. Каталитическое дегидрирование первичных спиртов:



Этот способ получения объясняет суть названия «альдегид» (от лат. alcoholdehydrogenatus - спирт, от которого «отняли» водород).

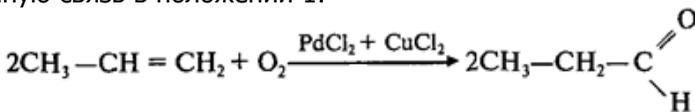
3. Гидролиз дигалогеналканов, содержащих два атома галогена у первого углеродного атома:



1,1-дихлорэтан

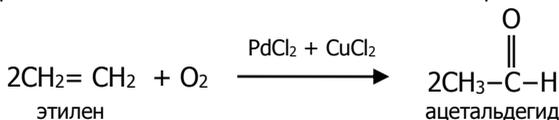
этаналь

4. Каталитическое окисление алкенов, содержащих двойную связь в положении 1:



пропен

пропаналь

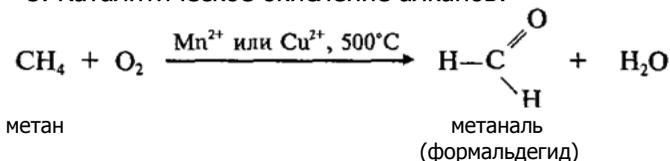


этилен

ацетальдегид

Данный способ в последнее время широко используется для промышленного получения ацетальдегида.

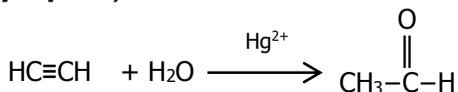
5. Каталитическое окисление алканов:

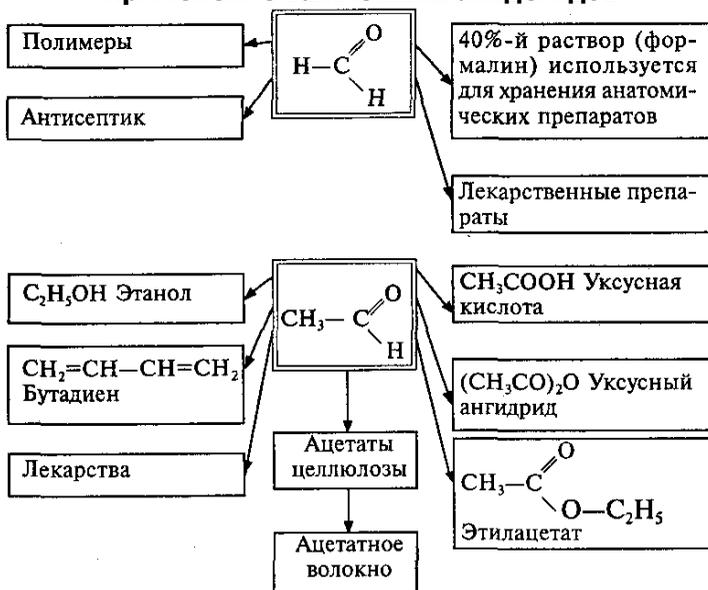


метан

метаналь  
(формальдегид)

6. Гидратация ацетилена (получение ацетальдегида **реакцией Кучерова**):

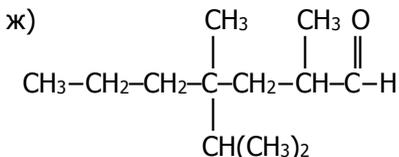
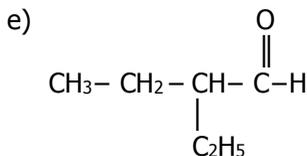
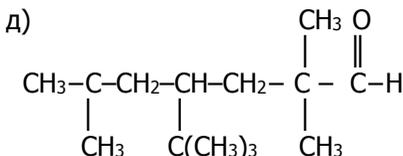
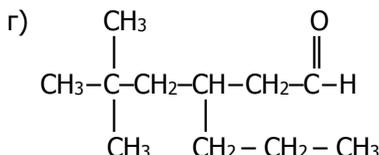
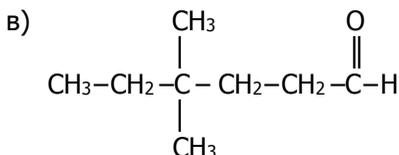
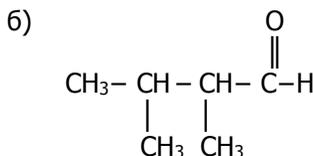
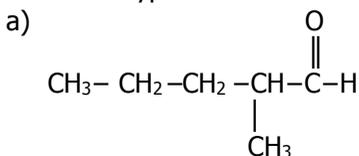


**Применение важнейших альдегидов**

**Вопросы для контроля**

1. Что такое альдегиды? Чем отличаются альдегиды от кетонов?
2. Как классифицируют альдегиды по строению углеводородного радикала?
3. Какую общую формулу имеют алифатические насыщенные альдегиды? Назовите первые пять членов гомологического ряда предельных альдегидов по тривиальной номенклатуре.
4. Как составляют названия альдегидов по международной номенклатуре?
5. Какие виды изомерии возможны для альдегидов?
6. Чем отличается двойная связь карбонильной группы от двойной связи в алкенах?
7. Какие реакции наиболее характерны для альдегидов?
8. Какие вещества являются продуктами реакций присоединения к альдегидам: а) водорода; б) нуклеофильных реагентов?
9. Какие реакции используются для качественного определения альдегидов? Какие вещества образуются в этих реакциях?
10. Чем отличается поликонденсация от полимеризации? Какие продукты образуются при: а) полимеризации формальдегида; б) поликонденсации формальдегида с фенолом?
11. Какие способы получения альдегидов вы знаете?

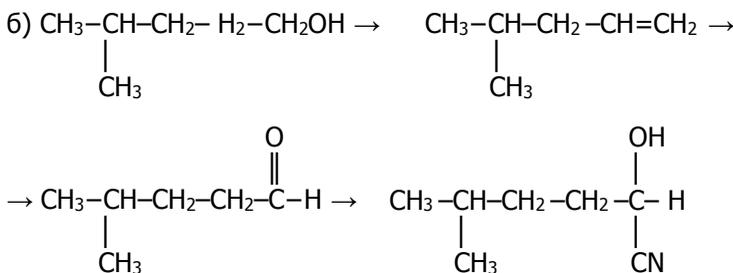
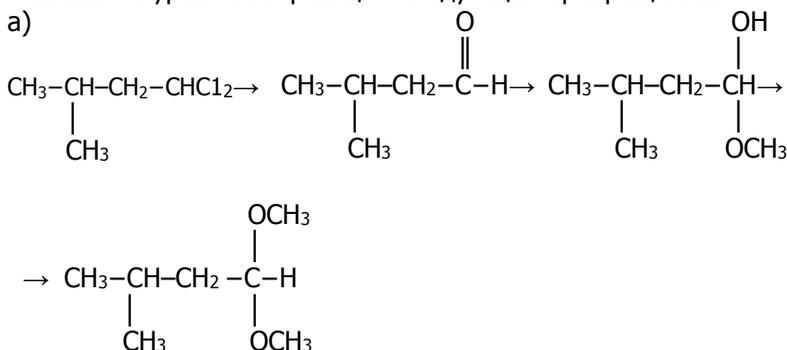
**Задания для самостоятельной работы**

1. Назовите следующие вещества по международной номенклатуре:



- Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов с молекулярной формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Назовите альдегиды по международной номенклатуре.
- Напишите структурные формулы альдегидов с молекулярной формулой  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ , содержащих главные цепи из пяти атомов углерода, и назовите их по международной номенклатуре.
- Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования:
  - бутанола-1;
  - бутанола-2;
  - 2-метилбутанола-1;
  - 2,4-диметилпентанола-1;
  - 3-метилгексанола-2;
  - 2-метилпентанола-3;
  - 3,4-диметилгексанола-3?
- Напишите уравнения реакций получения бутаналь из хлорбутана.
- Напишите уравнения реакций получения из ацетальдегида:
  - этилена;
  - этилацетата.
- Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанола?

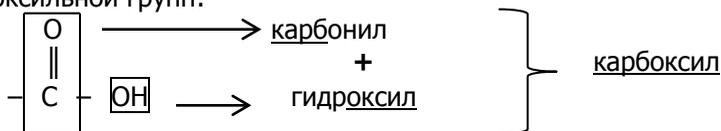
8. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



### 3.4. Карбоновые кислоты: классификация; предельные монокарбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это органические соединения, содержащие карбоксильную группу –COOH.

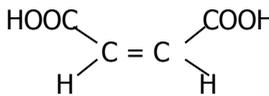
Карбоксильная группа (карбоксил) – сложная функциональная группа, состоящая из карбонильной и гидроксильной групп:



Общая формула карбоновых кислот **R(COOH)<sub>m</sub>**, где *m* – число карбоксильных групп – определяет основность кислоты. Карбоновые кислоты классифицируют по числу карбоксильных групп (по основности) и по строению углеводородного радикала.

**Классификация карбоновых кислот**

Классификация по основности (m)	Классификация по строению углеводородного радикала				
	Алифатические кислоты			Ароматические кислоты	
m = 1 Монокарбоновые (одноосновные) кислоты R-COOH	Предельные		Непредельные		 Бензолкарбоновая (бензойная) кислота
	Алка-новые	Цикло-алканы	Алке-новые	Алки-новые	
	$\text{CH}_3\text{COOH}$ этановая (уксусная) кислота	 циклогексанкарбоновая кислота	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ пропеновая (акриловая) кислота	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ пропиновая (пропиоловая) кислота	

Классификация по основности (m)	Классификация по строению углеводородного радикала		
	Алифатические кислоты		Ароматические кислоты
m = 2 Дикарбоновые (двухосновные) кислоты HOOC-R-COOH	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ пропандиовая (малоновая) кислота	 цис-бутендиовая (малеиновая) кислота	 α-фталевая кислота
	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ щавелевая кислота		
m = 3 Трикарбоновые (трехосновные) кислоты HOOC-R-COOH	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ глутаровая кислота		
	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота		

**Предельные монокарбоновые кислоты  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$**  ( $n \geq 0$ ). В нижеприведенной таблице приводятся формулы и названия наиболее важных предельных одноосновных кислот и их кислотных остатков.

## Номенклатура и изомерия

Международное название предельной одноосновной кислоты состоит из названия алкана с самой длинной цепью углеродных атомов, включая атом углерода карбоксильной группы (обозначается номером 1) с добавлением окончания – *овая* и слова *кислота*.

### Гомологический ряд предельных монокарбоновых кислот

Формула кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$	Название кислоты		Остаток кислоты $\begin{array}{c} O \\    \\ C_nH_{2n+1}C- \\ \text{(кислотный} \\ \text{радикал,} \\ \text{ацил)} \end{array}$	Кислотный остаток $\begin{array}{c} O \\    \\ C_nH_{2n+1}C-O- \\ \text{(карбоксилат)} \end{array}$	Продукты в которых содержится кислота
	международное	тривиальное			
H-COOH	Метановая	Муравьиная	Формил, метаноил	Формиат, метаноат	Выделение муравьев
CH <sub>3</sub> -COOH	Этановая	Уксусная	Ацетил, метаноил	Ацетат, этаноат	Продукты окисления многих веществ
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Пропановая	Пропионовая	Пропионил, пропаноил	Пропионат, пропаноат	Древесная смола
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Бутановая	Масляная	Бутирил, бутаноил	Бутират, бутаноат	Сливочное масло
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Пentanовая	Валериановая	Валерил, пентаноил	Валерат, пентаноат	Валериана (травя)
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Гексановая	Капроновая	Капронил, гексаноил	Капроноат, гексаноат	Сливочное масло, нефть
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH	Декановая	Каприновая	Каприноил, децил	Капринат, деканоат	Кокосовое масло
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Гексакановая*	Пальмитиновая	Пальмитоил	Пальмитат	Жиры
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Октакановая*	Стеариновая	Стеароил	Стеарат	Жиры

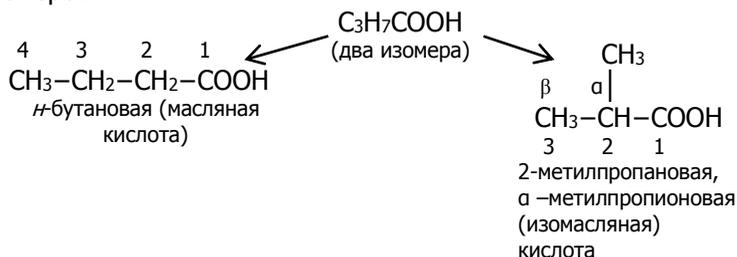
\* Кислоты с числом атомов углерода больше 10 относят к **ВЫСШИМ** кислотам

## Органическая химия

Рациональное название производится от тривиального названия кислоты, соответствующего главной цепи, при этом атомы углерода, начиная с соседнего к карбоксилу, обозначаются буквами греческого алфавита ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  и т.д.). Таким образом, изовалериановой кислоте должны соответствовать следующие международное и рациональное названия:

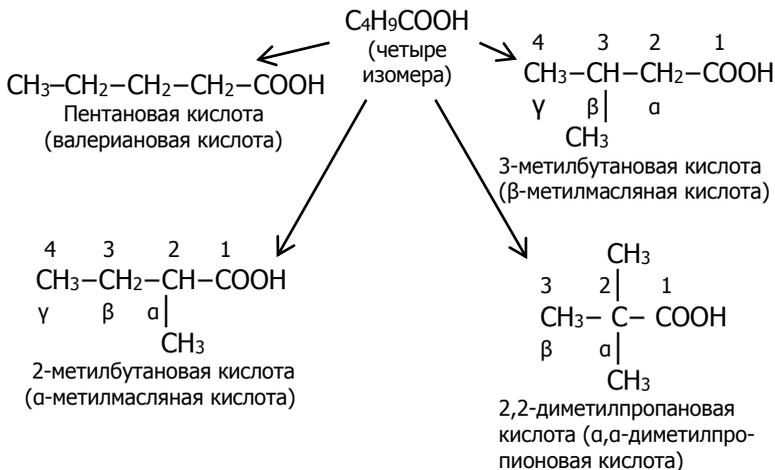
Международное название		Рациональное название
3-метилбутановая кислота	$  \begin{array}{cccc}  4 & 3 & 2 & 1 \\  \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{COOH} \\  & \gamma & \beta & \alpha \\  & &   & \\  & & \text{CH}_3 & \\  \text{изовалериановая кислота}  \end{array}  $	$\beta$ – метилмасляная кислота
2-метил-4-этилгексановая кислота	$  \begin{array}{cccccc}  6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\  \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\  \epsilon & \delta & \gamma & \beta & \alpha & \\  & &   & &   & \\  & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{CH}_3 & \\  \alpha\text{-метил-}\gamma\text{-этил-капроновая кислота}  \end{array}  $	$\alpha$ –метил- $\gamma$ –этил-капроновая кислота
2,4,4-триметилпентановая кислота	$  \begin{array}{ccccc}  & & \text{CH}_3 & & \\  & &   & & \\  5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\  \text{CH}_3 & -\text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{COOH} \\  \delta & \gamma & \beta & \alpha & \\  & &   & &   & \\  & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \\  \alpha, \gamma, \gamma\text{-триметил-валериановая кислота}  \end{array}  $	$\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил-валериановая кислота

Внутри класса предельных монокарбоновых кислот возможна только изомерия углеродной цепи. Первые три члена гомологического ряда ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) изомеров не имеют. Четвертый член ряда существует в виде двух изомеров:

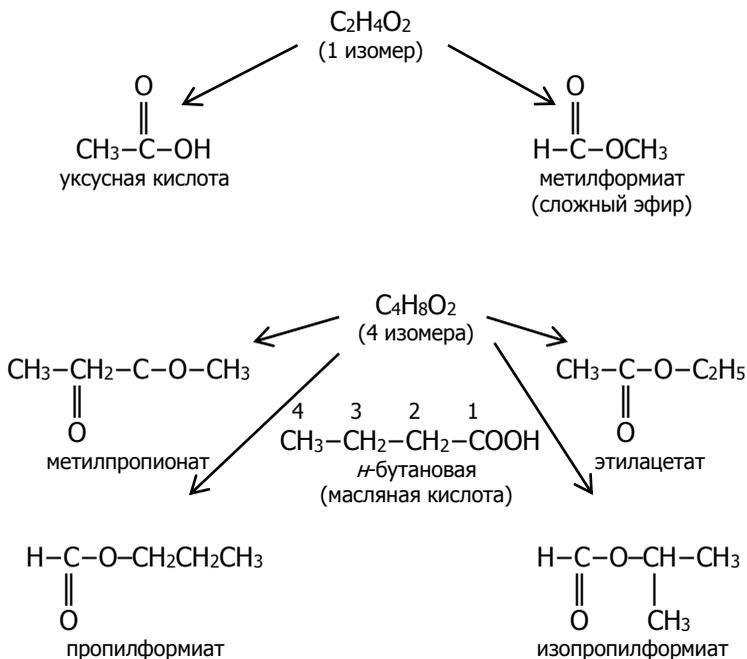


Пятый член ряда существует в виде четырех изомеров:

## Органическая химия

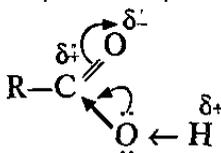


Монокарбоновые кислоты изомерны сложным эфирам карбоновых кислот:



## Органическая химия

## Электронное строение



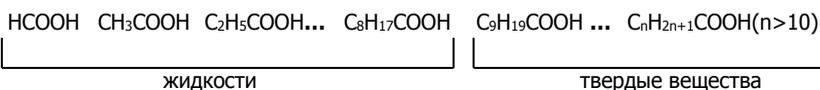
Функциональная группа карбоновых кислот – карбоксильная – состоит из карбонильной и гидроксильной групп, электронные системы которых взаимодействуют между собой, поэтому свойства карбоновых кислот отличаются от свойств карбонильных соединений и спиртов, содержащих эти группы.

Показанное в приведенной выше формуле смещение электронной плотности в сторону карбонильного атома кислорода приводит к увеличению полярности связи O–H, что обуславливает легкость отщепления протона, т.е. кислотные свойства карбоновых кислот.

Влияние группы –OH на карбонил проявляется в том, что для карбоновых кислот, в отличие от альдегидов, не характерны реакции присоединения по двойной связи.

**Физические свойства**

Насыщенные монокарбоновые кислоты представляют собой бесцветные жидкие или кристаллические вещества:

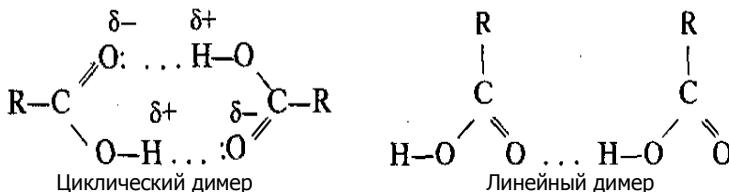


$t_{\text{кип.}}$  и  $t_{\text{пл.}}$  увеличиваются ➔

Жидкие кислоты обладают острым своеобразным запахом, растворяются в воде. Низшие кислоты ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_3$ ) смешиваются с водой в любых соотношениях. Последующие члены ряда, начиная с масляной кислоты, ограниченно растворяются в воде, с увеличением числа углеродных атомов растворимость уменьшается. Твердые кислоты практически нерастворимы в воде.

Карбоновые кислоты имеют высокие  $t_{\text{кип.}}$  и  $t_{\text{пл.}}$ , что объясняется значительной ассоциацией молекул в результате образования между ними водородных связей. В жидком и твердом состояниях, в растворах неполярных растворителей ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) карбоновые кислоты существуют в виде циклических

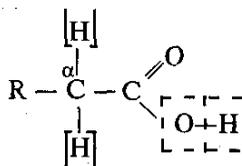
димеров, а в водных растворах они образуют линейные ассоциаты:



Водородная связь в кислотах сильнее, чем в спиртах, поэтому температуры кипения кислот больше температур кипения соответствующих спиртов.

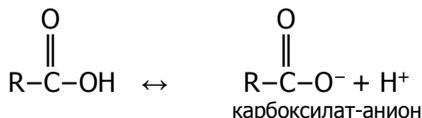
### Химические свойства

Химические свойства насыщенных карбоновых кислот определяются наличием в их молекулах функциональной карбоксильной группы и связанного с ней углеводородного радикала. Важнейшие реакции карбоновых кислот – замещение атома водорода и гидроксила в карбоксильной группе – приводят к образованию их функциональных производных (солей, сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов и др.), а замещение атомов водорода у  $\alpha$ -углеродного атома позволяет получить  $\alpha$ -галогензамещенные кислоты.



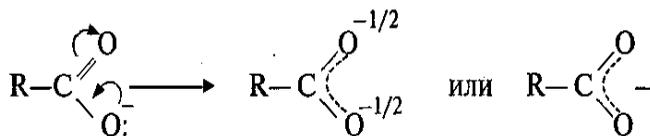
### I. Реакции с участием карбоксильной группы.

1. Кислотные свойства: а) диссоциация в водном растворе с образованием стабилизированного карбоксилатного аниона:



## Органическая химия

Устойчивость образующегося аниона обусловлена делокализацией отрицательного заряда, что приводит к равноценности обоих атомов кислорода:



Монокарбоновые кислоты обладают слабыми кислотными свойствами. Самая сильная из них – муравьиная кислота, в которой группа  $-\text{COOH}$  связана с атомом водорода. Алкильные радикалы в молекулах следующих членов гомологического ряда обладают положительным индукционным эффектом (+I) и уменьшают положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы. Это в свою очередь ослабляет полярность связи  $\text{O}-\text{H}$  и тем в большей степени, чем больше УВ радикал. Поэтому в гомологическом ряду кислот их сила уменьшается с ростом числа атомов углерода в молекуле.

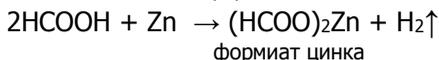
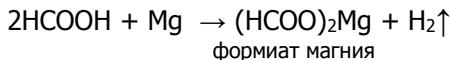
Иными словами, электроноакцепторные заместители, стабилизирующие карбоксилатный анион, увеличивают кислотность, электронодонорные – снижают, но в меньшей степени. Влияние заместителя быстро уменьшается по мере его удаления от карбоксильной группы:



сила кислот уменьшается  $\longrightarrow$

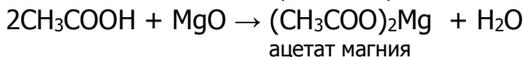
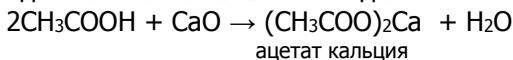
б) образование солей (замещение атома водорода  $\text{OH}$ -группы). Карбоновые кислоты, как и минеральные кислоты, взаимодействуют с достаточно активными металлами, их оксидами и гидроксидами, а также с аммиаком с образованием солей.

- взаимодействие с активными металлами:

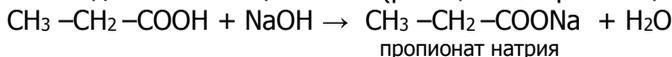


## Органическая химия

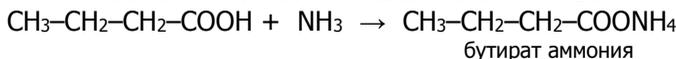
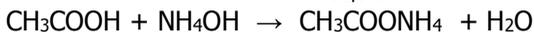
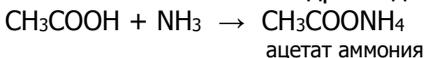
- взаимодействие с основными оксидами:



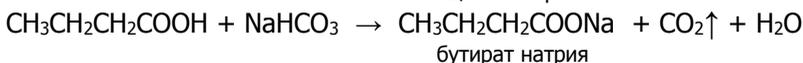
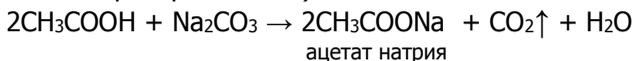
- взаимодействие со щелочами (реакция нейтрализации)



- взаимодействие с аммиаком или гидроксидом аммония



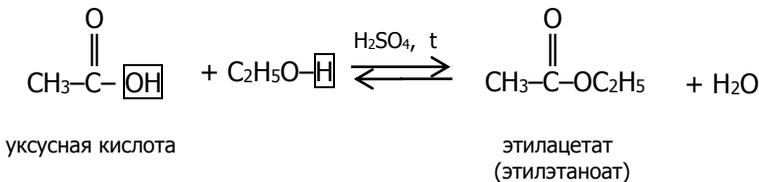
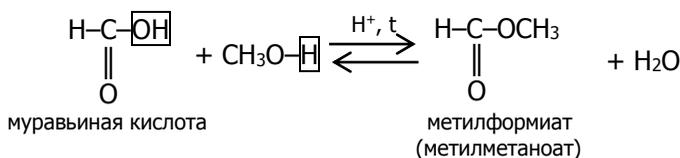
- взаимодействие с солями более слабых кислот (карбонатами и гидрокарбонатами)



Соли карбоновых кислот – кристаллические вещества, натриевые и калиевые соли растворимы в воде. Соли, содержащие более 10 атомов углерода, называются мылами.

2. Реакции нуклеофильного замещения группы –ОН:

а) образование сложных эфиров RCOOR' при действии спиртов (реакция этерификации):

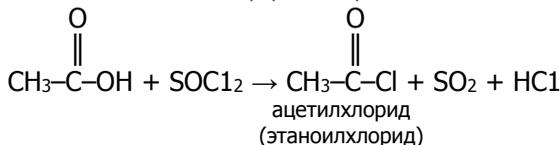
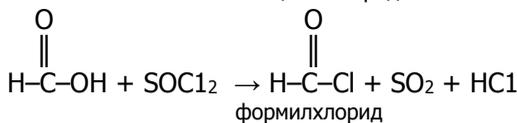
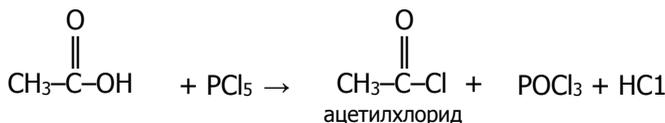
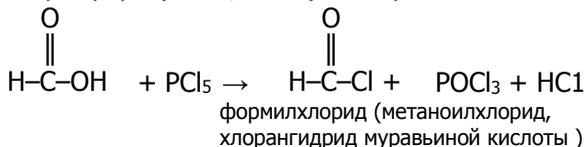


б) образование галогенангидридов  $\text{R}-\text{C}-\text{Hal}$ .



## Органическая химия

Галогенангидриды карбоновых кислот не могут быть получены при действии газообразных галогеноводородов на карбоновые кислоты. Их получают при действии на кислоты галогенидов фосфора ( $\text{P}(\text{Hal})_5$ ,  $\text{P}(\text{Hal})_3$ ) и хлористого тионила  $\text{SOCl}_2$ :

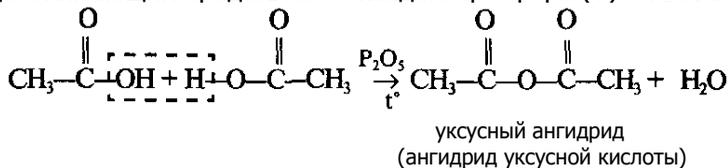


в) межмолекулярная дегидратация карбоновых кислот с образованием ангидридов  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ . Ангидриды представляют

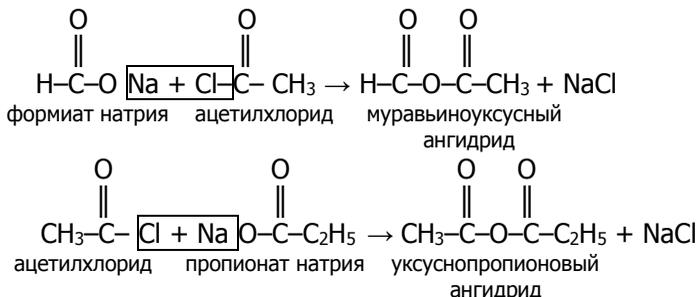


собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных радикалов (ацилов).

Ангидриды получают при пропускании паров кислот над водоотнимающим средством – оксидом фосфора (V) –  $\text{P}_2\text{O}_5$ :



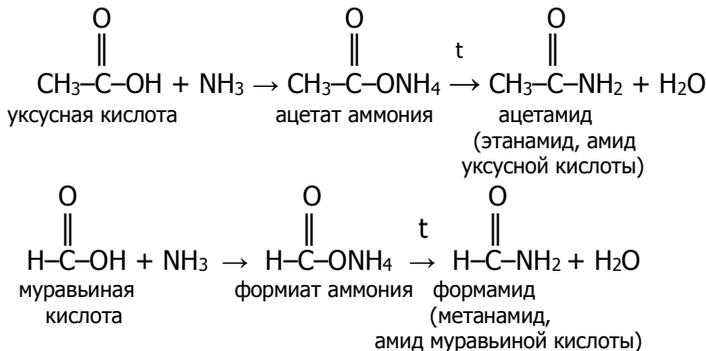
Смешанные ангидриды карбоновых кислот можно получить при взаимодействии хлорангидрида одной кислоты и соли другой кислоты:



г) образование амидов  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  из карбоновых кислот и

их производных (аммониевых солей, хлорангидридов и ангидридов).

Амиды получают из карбоновых кислот и аммиака через стадию образования аммониевой соли, которую затем нагревают:

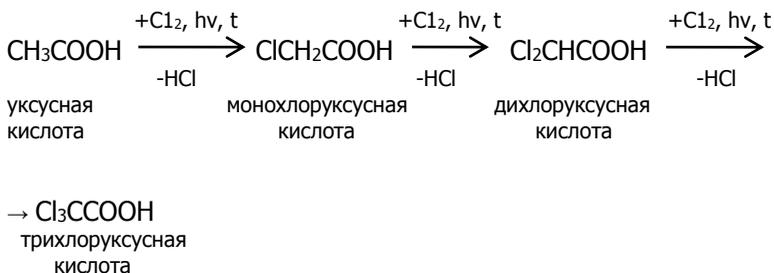


## II. Реакции с участием $\alpha$ -углеродных атомов (реакции с участием радикала)

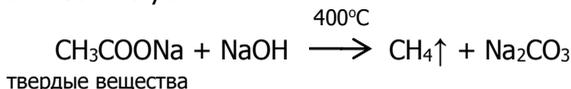
Под влиянием карбоксильной группы атомы водорода, находящиеся у  $\alpha$ -угле-родного атома алифатических кислот, более реакционноспособны, чем у других атомов углеродной цепи и способны замещаться атомами галогенов (кроме  $\text{I}_2$ ).

Прямое – свободнорадикальное – галогенирование (хлорирование и бромирование) карбоновых кислот происходит при нагревании и освещении реакционной смеси. При хлорировании уксусной кислоты образуются все три возможных продукта:

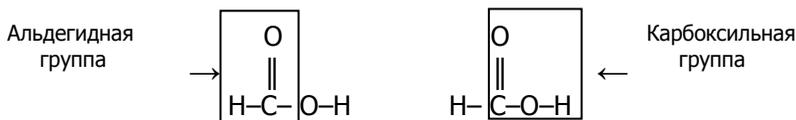
## Органическая химия


**III. Реакции с распадом карбоксильной группы.**

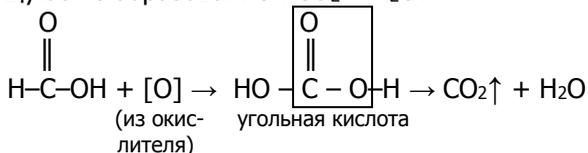
**Декарбосилирование** – это элиминирование  $\text{CO}_2$  из карбоксильной группы карбоновых кислот или карбоксилатной группы их солей: происходит при нагревании в присутствии кислот или оснований. Для монокарбоновых насыщенных кислот требуются жесткие условия:

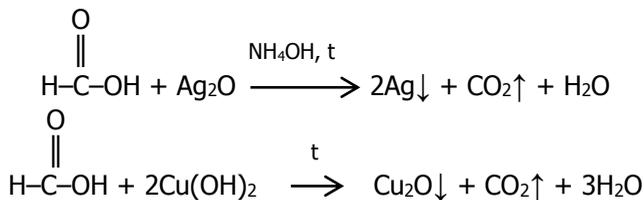


**Особенности строения и свойств муравьиной кислоты.** Особое место в гомологическом ряду предельных монокарбоновых кислот занимает первый член ряда – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$ . Исходя из строения, она должна сочетать в себе свойства карбоновой кислоты и альдегида:

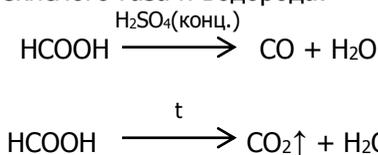


В молекуле муравьиной кислоты карбоксильная группа связана с атомом водорода, а не с углеводородным радикалом, как у других гомологов, поэтому она значительно сильнее уксусной кислоты. Муравьиная кислота проявляет все свойства карбоновых кислот, а благодаря наличию альдегидной группы – некоторые свойства альдегидов: способность окисляться даже слабыми окислителями  $[\text{Ag}_2\text{O}, \text{Cu}(\text{OH})_2]$  в угольную кислоту, разлагающуюся с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :



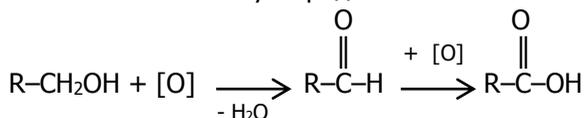


Концентрированная серная кислота разрушает муравьиную кислоту до оксида углерода (II) и воды, а нагревание – до углекислого газа и водорода:

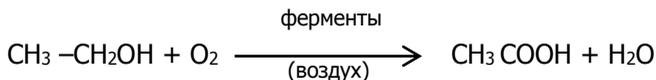


### Способы получения предельных монокарбоновых кислот

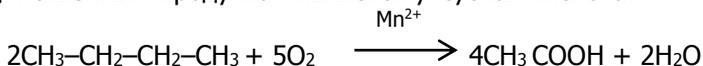
1. Реакции окисления: а) окисление первичных спиртов и альдегидов под действием различных окислителей. Первичные спирты окисляются через стадию образования альдегида в кислоты с тем же числом углеродных атомов:



Пищевую уксусную кислоту получают уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво):

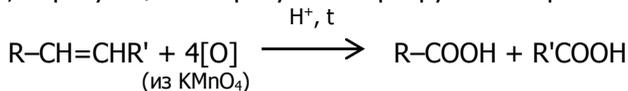


б) окисление предельных и непредельных углеводородов. Окисление алканов кислородом воздуха в присутствии катализаторов или при нагревании под давлением приводит к образованию смеси кислот. При окислении бутана единственным продуктом является уксусная кислота:

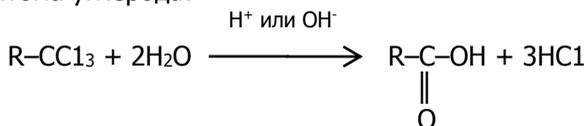


## Органическая химия

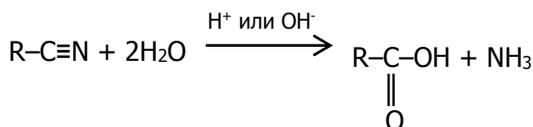
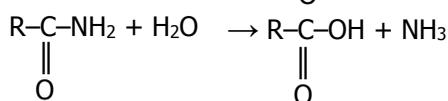
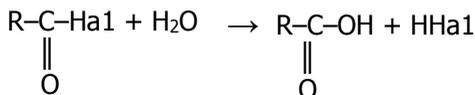
Окисление алкенов перманганатом калия в кислой среде при нагревании, как и окисление алкинов, приводит к смеси кислот, образующихся в результате разрушения кратной связи:



2. Реакция гидролиза: а) гидролиз тригалогенпроизводных алканов, содержащих атомы галогена у первого атома углерода:

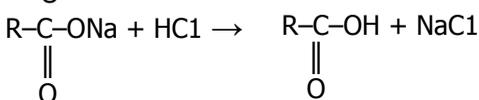
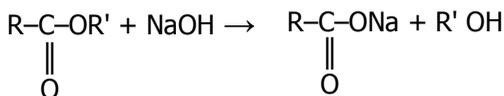


б) гидролиз функциональных производных карбоновых кислот (галогенангидридов, амидов, нитрилов, сложных эфиров):



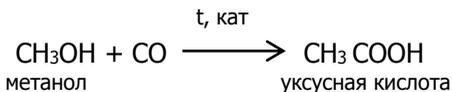
Гидролиз сложных эфиров – это реакция, обратная этерификации. Для получения кислоты равновесие гидролиза смещают вправо действием щелочи.

Карбоновую кислоту выделяют из образовавшейся соли действием минеральной кислоты:

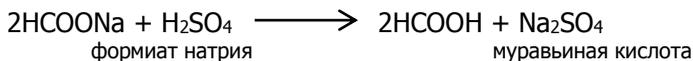
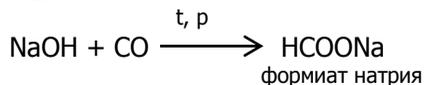


## Органическая химия

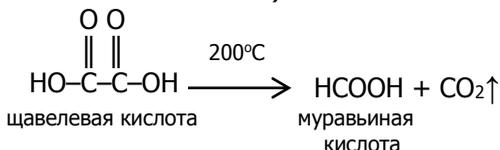
3. Реакции карбонилирования (способы с удлинением цепи углеродных атомов): а) взаимодействие оксида углерода (II) со спиртами в присутствии катализаторов при повышенной температуре:



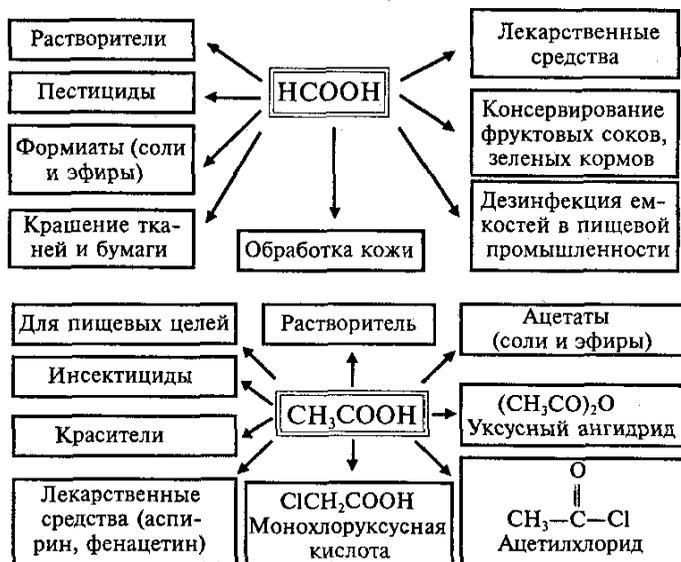
б) взаимодействие монооксида углерода со щелочью или алкоголятом щелочного металла под давлением и при 120-130°C. Кислоту получают гидролизом в кислой среде образующейся карбоновой кислоты:



4. Декарбокслирование двухосновных кислот, у которых карбоксильные группы находятся близко друг к другу (щавелевая и малоновая кислоты):



### Применение важнейших насыщенных монокарбоновых кислот



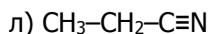
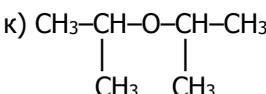
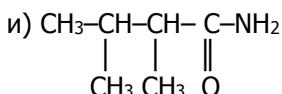
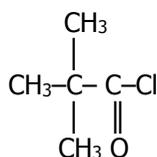
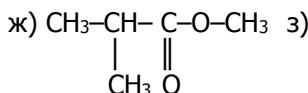
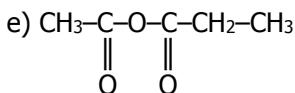
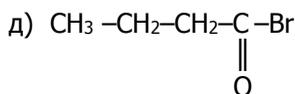
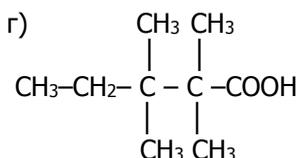
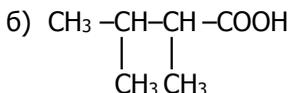
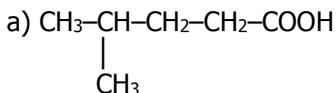
### Вопросы для контроля

1. Что такое карбоновые кислоты?
2. Как классифицируют кислоты: а) по основности; б) по строению углеводородного радикала? Приведите примеры.
3. Назовите важнейшие представители гомологического ряда предельных монокарбоновых кислот.
4. Как называют предельные монокарбоновые кислоты по международной и рациональной номенклатуре?
5. Какие виды изомерии возможны для насыщенных монокарбоновых кислот?
6. В чем особенности электронного строения карбоновых кислот и как оно влияет на их свойства?
7. Каковы физические свойства предельных монокарбоновых кислот?
8. В каких реакциях проявляются кислотные свойства предельных одноосновных кислот?
9. Какие реакции насыщенных монокарбоновых кислот являются реакциями нуклеофильного замещения?
10. Какие реакции с участием углеводородного радикала возможны для насыщенных монокарбоновых кислот и как они протекают?

11. Что такое декарбоксилирование?
12. В чем заключаются особые свойства муравьиной кислоты?
13. Какие реакции лежат в основе получения насыщенных монокарбоновых кислот?

### Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие соединения:

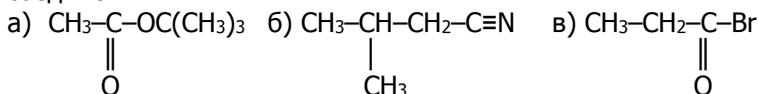


2. Напишите структурные формулы веществ с молекулярной формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  и назовите их по международной номенклатуре.
3. Расположите следующие соединения в порядке увеличения кислотных свойств: а) угольная кислота; б) фенол; в) этанол; г) дихлоруксусная кислота; д) пропионовая кислота; е)  $\alpha$ -метилпропионовая кислота; ж)  $\alpha,\alpha$ -диметилпропионовая кислота; з) муравьиная кислота; и) трифторуксусная кислота; к) трихлоруксусная кислота; л) уксусная кислота.
4. Напишите уравнения реакций получения масляной кислоты из пропилового спирта и уравнения образования из этой

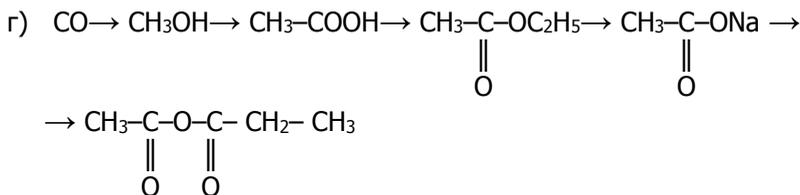
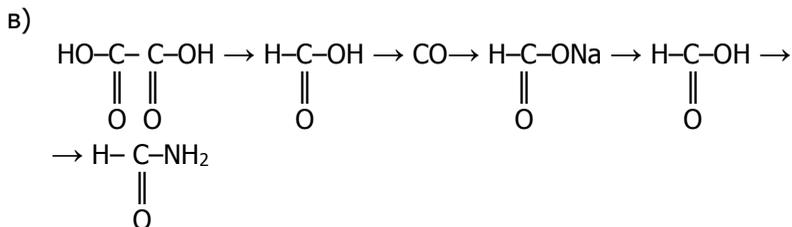
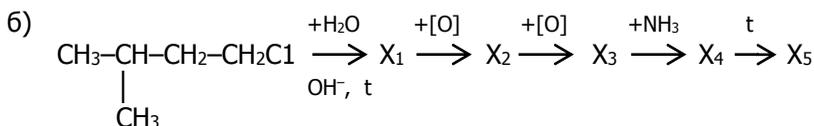
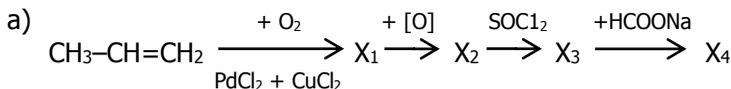
## Органическая химия

кислоты следующих соединений: а) хлористый бутирил; б) этилбутианоат; в) бутирамид; г) ангидрид масляной кислоты.

- Напишите уравнения реакций получения этилацетата из ацетилена, используя его в качестве единственного органического вещества.
- Напишите уравнения реакций получения ацетамида из метилового спирта и неорганических реагентов.
- Напишите уравнения реакций получения муравьиной и уксусной кислот из неорганических реагентов.
- Какие кислоты образуются при окислении следующих соединений: а) бутилового спирта; б) гексана-2; в) 3-метилбутанала; г) 2-метилгексана-3?
- Напишите уравнения реакций гидролиза следующих соединений:



- Напишите уравнения реакций следующих превращений:





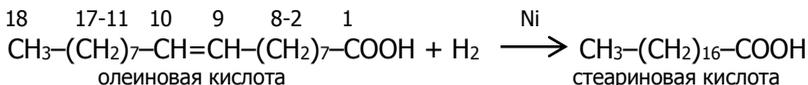


### Химические свойства

Химические свойства ненасыщенных монокарбоновых кислот обусловлены наличием в их молекулах карбоксильной группы и двойной связи. Реакции с участием карбоксильной группы – это реакции, характерные для всех карбоновых кислот: замещение атомов водорода в ОН-группе (кислотные свойства), замещение ОН-группы (этерификация, образование галогенангидридов и др.).

Реакции с участием двойных связей – это реакции углеводородного радикала.

Для УВ радикала ненасыщенных карбоновых кислот характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации. Наиболее важными из реакций присоединения являются гидрирование и присоединение галогенов:



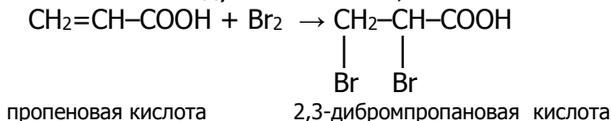
9,10,12,13-тетрабромстеариновая кислота

Винилуксусная кислота является примером непредельных кислот с изолированными двойными связями (связи С=С и С=О разделены более чем одной связью). Такие кислоты проявляют все свойства алкенов и насыщенных монокарбоновых кислот.

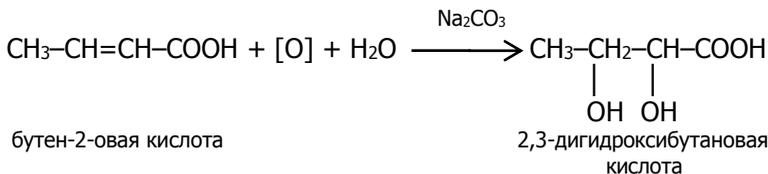
Акриловая и метакриловая кислоты являются представителями кислот с сопряженными двойными связями (связи С=С и С=О разделены одной σ-связью).

Такие кислоты называют α, β- непредельными кислотами, они имеют некоторые специфические свойства.

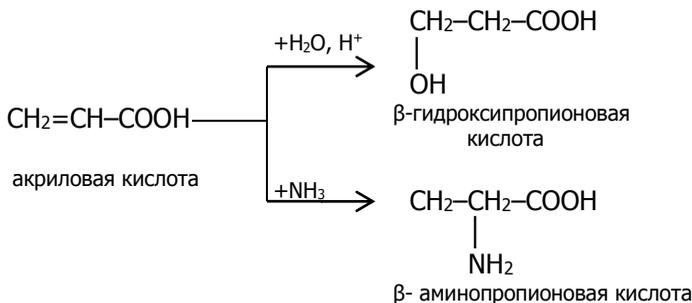
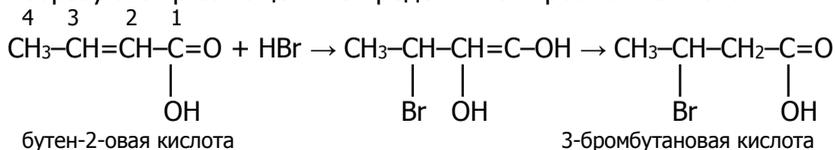
В реакциях галогенирования и гидроксирования α,β- непредельные кислоты ведут себя так же, как алкены:



## Органическая химия



Однако направление присоединения соединений типа  $\text{HX}$  определяется карбоксильной группой: оно происходит против правила Марковникова как 1,4-присоединение, при этом образуются  $\beta$ -замещенные предельные карбоновые кислоты:

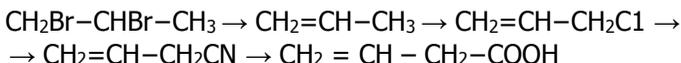

**Вопросы для контроля**

1. Какие карбоновые кислоты называют непредельными?
2. Как классифицируют непредельные кислоты по положению двойной связи?
3. Приведите примеры непредельных монокарбоновых кислот с одной двойной связью.
4. Какие специфические свойства проявляют  $\alpha, \beta$ -непредельные кислоты?
5. Какие высшие непредельные монокарбоновые кислоты вы знаете?

**Задания для самостоятельной работы**

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
  - а) 3-метилбутен-2-овая кислота; б) 4,4-диметилпентен-2-овая кислота; в) акрилат натрия; г) метилакрилат;
  - д) 2-метилгексен-2-овая кислота; е) акрилонитрил;

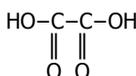
- ж) хлорангидрид 2-метилбутен-2-овой кислоты;  
 з) амид гексадиен-2,4-овой кислоты.
2. Напишите структурные формулы одноосновных непредельных кислот состава  $C_5H_8O_2$  и назовите их по международной номенклатуре.
  3. Напишите уравнения реакций получения акрилонитрила и метилового эфира акриловой кислоты из ацетилен, а также уравнения реакций полимеризации полученных соединений.
  4. Напишите уравнения реакций получения бетен-3-овой кислоты из следующих веществ: а)  $CH_2Br-CHBr-CH_2-COOH$ ; б)  $CH_2=CH-CH_2Br$ .
  5. Какие соединения получатся при взаимодействии этилового спирта с хлорангидридом акриловой кислоты?
  6. Напишите уравнения реакций получения акриловой кислоты из пропилового спирта и реакции этой кислоты с  $NaOH$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  ( $H^+$ ).
  7. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



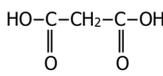
### 3.6. Карбоновые кислоты: дикарбоновые кислоты

Дикарбоновые (двухосновные) кислоты содержат две карбоксильные группы, связанные с углеводородным радикалом. В алифатических кислотах карбоксильные группы находятся на концах углеродной цепи.

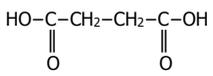
**Предельные дикарбоновые кислоты**  
 $HOOC-(CH_2)_n-COOH$  ( $n \geq 0$ ):



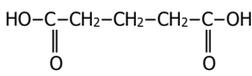
щавелевая  
(этандиовая)  
кислота



малоновая  
(пропандиовая)  
кислота



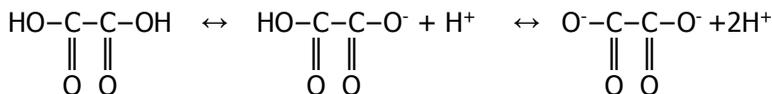
янтарная  
(бутандиовая)  
кислота



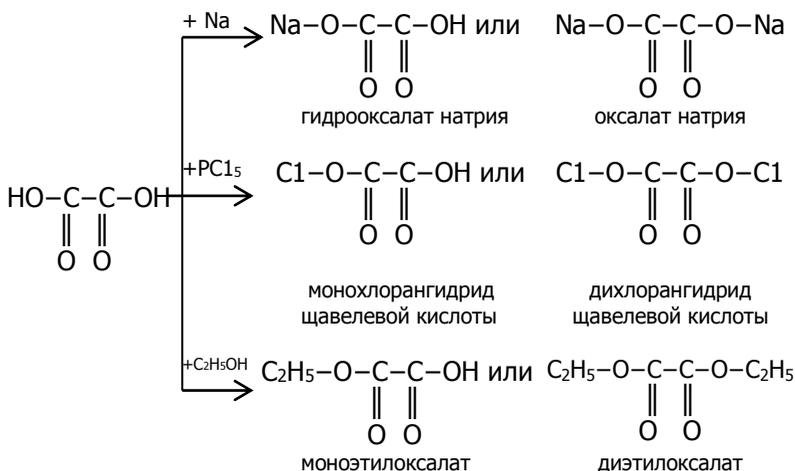
глутаровая  
(пентандиовая)  
кислота

По химическим свойствам предельные дикарбоновые кислоты похожи на монокарбоновые, но имеют ряд особенностей, связанных с наличием двух карбоксильных групп: они диссоциируют ступенчато, образуют два ряда производных – кислые и средние соли:

## Органическая химия

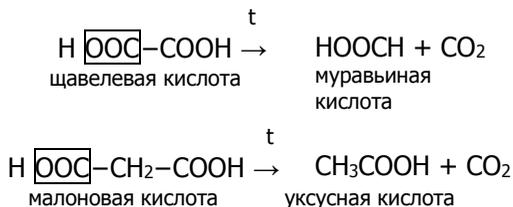


В результате замещения атомов водорода или гидроксогрупп в молекуле щавелевой кислоты могут быть получены следующие продукты:



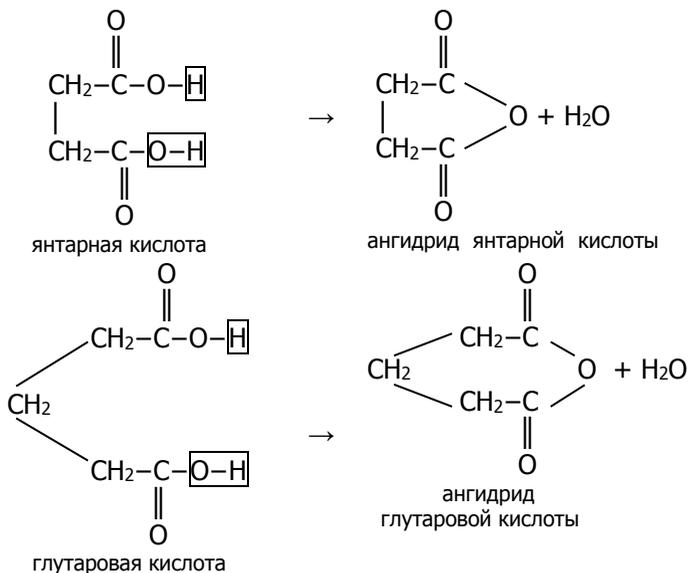
При нагревании дикарбоновые кислоты проявляют специфические свойства: кислоты с карбоксильными группами в положениях 1,2 и 1,3 подвергаются декарбоксилированию.

При нагревании щавелевой и малоновой кислот отщепляется  $\text{CO}_2$  :



Двухосновные кислоты с четырьмя и пятью атомами углерода в молекуле, т.е. янтарная и глутаровая кислоты, при нагревании отщепляют элементы воды и дают внутренние циклические ангидриды:

## Органическая химия



В молекулах этих ангидридов цепи из четырех и пяти атомов углерода замкнуты в кольцо атомом кислорода.

Способность янтарной и глутаровой кислот давать циклические ангидриды можно объяснить, пользуясь тетраэдрической моделью Вант-Гоффа. При расположении атомов углерода в виде клешни конечные звенья цепи из четырех, а особенно из пяти, атомов будут весьма близко подходить к друг другу. Если на концах этой цепи находятся гидроксильные группы (как, например, у янтарной и глутаровой кислот), то кислород, валентные связи которого направлены под некоторым углом, легко замкнет кольцо.

### Непредельные дикарбоновые кислоты

В сорном растении дымянке и во многих грибах встречается фумаровая кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ , являющаяся простейшим представителем непредельных двухосновных кислот. Синтетическим путем может быть получена малеиновая кислота, состав которой выражается той же формулой.

Обе кислоты образуются при нагревании яблочной кислоты:

## Органическая химия



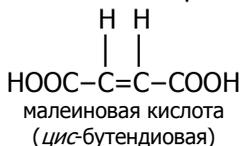
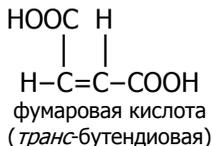
яблочная кислота

фумаровая кислота

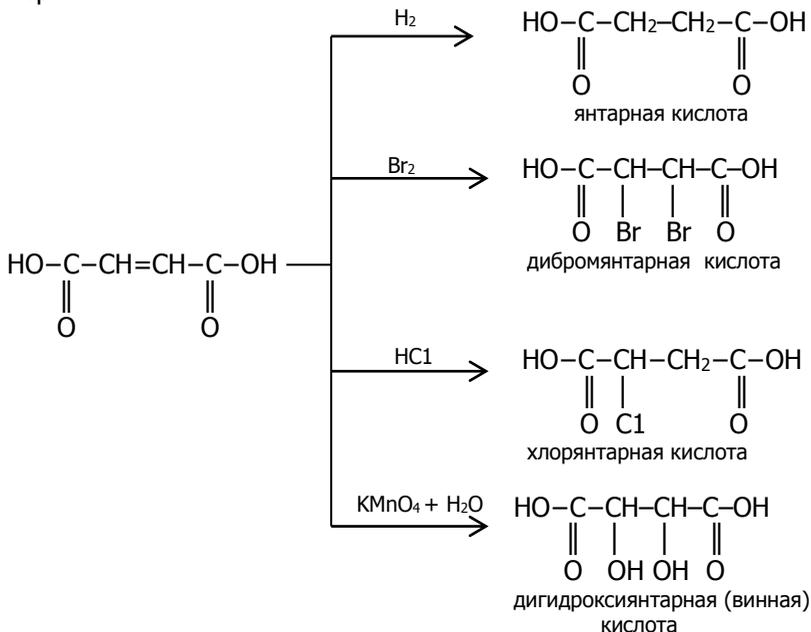
Одинаковое строение малеиновой и фумаровой кислот подтверждается тем, что обе они при восстановлении дают янтарную кислоту:



То есть малеиновая и фумаровая кислоты являются геометрическими изомерами:


 $\leftrightarrow$ 


Непредельные дикарбоновые кислоты вступают в большинство реакций, характерных для этиленовых соединений (присоединения, окисления, полимеризации) и карбоновых кислот. Малеиновая и фумаровая кислоты присоединяют водород, галогены, галогеноводороды, окисляются перманганатом калия:

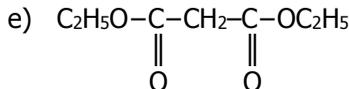
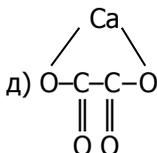
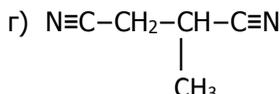
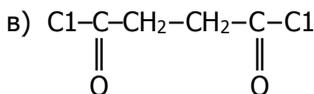
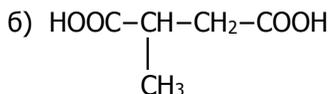
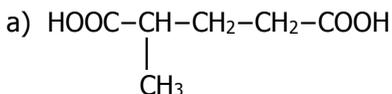


**Вопросы для контроля**

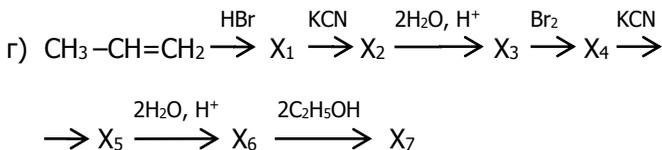
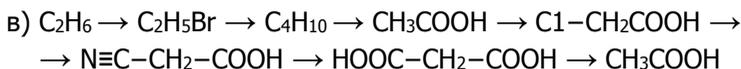
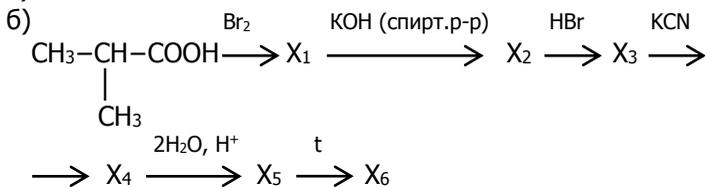
1. Какие кислоты называют дикарбоновыми?
2. Приведите примеры предельных и непредельных дикарбоновых кислот.
3. Какие особенности имеют дикарбоновые кислоты в отличие от монокарбоновых кислот?

**Задания для самостоятельной работы**

1. Назовите следующие вещества по международной номенклатуре:



2. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

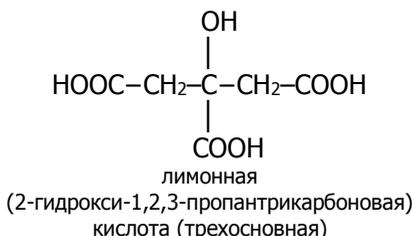
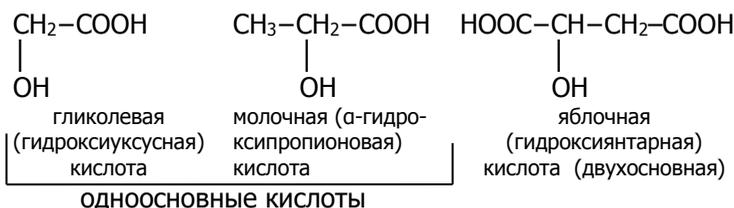


### 3.7. Карбоновые кислоты: понятие о гидрокси- и оксокислотах

#### Гидроксикислоты

Гидроксикислоты содержат в молекуле функциональные группы двух типов – гидроксильную и карбоксильную. В зависимости от взаимного расположения групп –ОН и –СООН алифатические гидроксикислоты могут быть α-, β-, γ-, δ-. Число карбоксильных групп определяет основность кислоты.

Некоторые представители оксикислот:

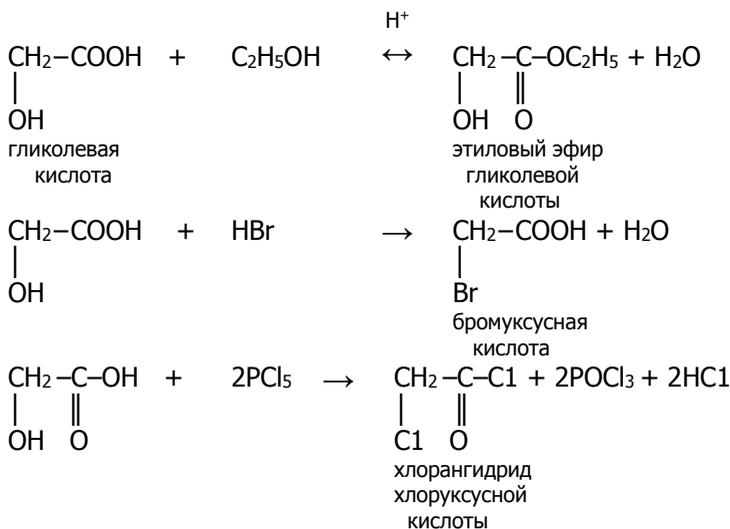


Гидроксикислоты – кристаллические вещества, но из-за сильной гигроскопичности низшие представители – вязкие жидкости, хорошо растворимые в воде.

Гидроксикислоты сильнее соответствующих карбоновых кислот за счет внутримолекулярных водородных связей между карбоксильной и гидроксильной группами, а также –I- эффекта гидроксильной группы.

Гидроксикислоты вступают в реакции, характерные как для карбоксильной, так и для гидроксильной групп. При этом в реакции может участвовать только одна группа – карбоксильная (с NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NH<sub>3</sub>) или гидроксильная (с HBr, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O), а могут участвовать обе (с Na, PCl<sub>5</sub>):

## Органическая химия



Получают гидроксикислоты окислением гликолей, гидролизом галогенкарбоновых кислот и гидроксинитрилов, гидратацией непредельных кислот, восстановлением альдегидо- или кетокислот. Молочная кислота образуется в организмах высших животных при мышечных сокращениях.

**Оксокислоты**

Карбоновые кислоты, молекулы которых содержат альдегидную или кетонную группу, называются **оксокислотами**. В соответствии с взаимным расположением карбонильной и карбоксильной групп различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и т.д. альдо- и кетокислоты. Поскольку оксогруппа является сильной электроакцепторной группой ( $-I$  и  $-M$ -эффекты), оксокислоты более сильные, чем карбоновые, а  $\alpha$ -оксокислоты – самые сильные карбоновые кислоты.  $\beta$ -Оксокислоты неустойчивы и самопроизвольно декарбоксилируются.

Единственный представитель  $\alpha$ -альдегидокислот – глиоксильная (глиоксалева) кислота  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ , важнейшая

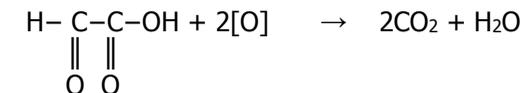
$$\begin{array}{c}
 || \quad || \\
 \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}$$

из кетокислот – пировиноградная ( $\alpha$ -кетопропионовая) кислота  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ .



Карбоксильная и карбонильная группы оксокислот вступают в типичные для этих групп реакции. Благодаря сильному взаимному влиянию двух непосредственно связанных между собой функциональных групп  $\alpha$ -оксокислоты проявляют ряд специфических свойств.

$\alpha$ -Оксокислоты легко окисляются. При этом глиоксиловая кислота превращается в углекислый газ и воду, а  $\alpha$ -кетокислоты декарбоксилируются с образованием соответствующей карбоновой кислоты:



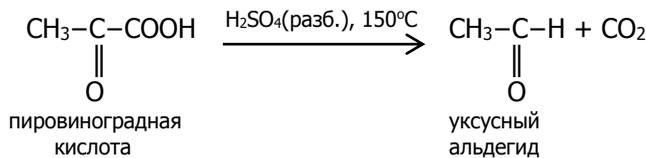
глиоксиловая  
кислота



пировиноградная  
кислота

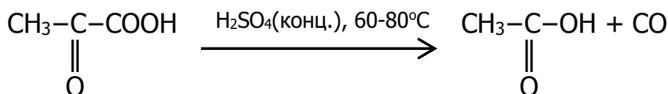
уксусная  
кислота

При нагревании  $\alpha$ -кетокислот с разбавленной серной кислотой происходит декарбоксилирование ( $-\text{CO}_2$ ) с образованием соответствующего альдегида, а с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – декарбонилирование ( $-\text{CO}$ ) с образованием карбоновой кислоты:



пировиноградная  
кислота

уксусный  
альдегид

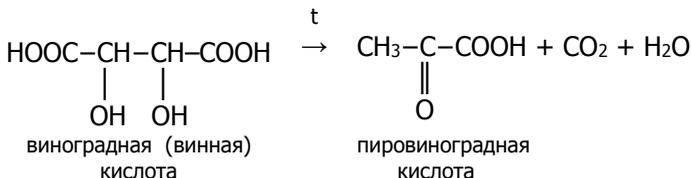


$\alpha$ -Кетокислоты могут быть синтезированы окислением  $\alpha$ -гидроксикислот, гидролизом  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дигалогензамещенных карбоновых кислот и оксинитрилов  $\text{R}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ .



Пировиноградную кислоту получают пиролизом или нагреванием с гидросульфатом калия винной (виноградной) кислоты:

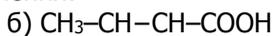
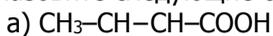
## Органическая химия


**Вопросы для контроля**

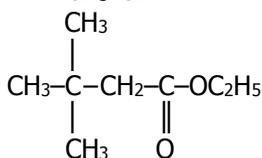
1. Какие кислоты называют гидроксикислотами?
2. Как классифицируют гидроксикислоты: а) по взаимному положению функциональных групп; б) по основности?
3. Назовите известные вам гидроксикислоты.
4. Чем обусловлена большая сила гидроксикислот по сравнению с карбоновыми кислотами?
5. Как происходят реакции при наличии второй функциональной группы в молекуле кислоты?
6. Какие кислоты называются оксокислотами?
7. Чем обусловлены и каковы специфические свойства оксокислот?

**Задания для самостоятельной работы**

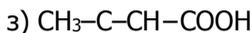
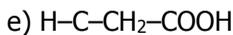
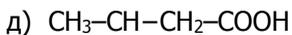
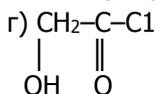
1. Назовите следующие соединения:



в)



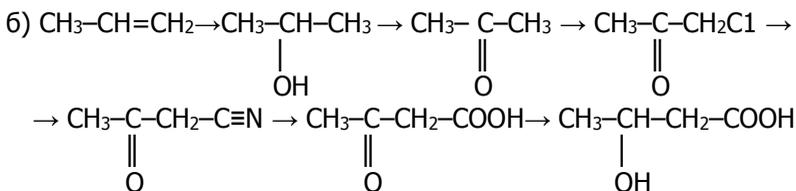
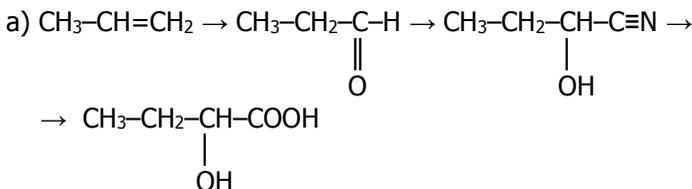
г)



2. Напишите структурные формулы гидроксикислот состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$  и назовите их по международной номенклатуре.
3. Получите из пропионовой кислоты молочную и напишите для

## Органическая химия

- нее реакции: а) с уксусным ангидридом; б) с Na; в) с NaOH; г) с метиловым спиртом; д) с аммиаком.
- Получите  $\alpha$ -гидроксикислоту из пропионового альдегида. В какое соединение превратится кислота при нагревании?
  - Предложите схему синтеза винной кислоты из этилена и неорганических реагентов.
  - Напишите уравнения реакций следующих превращений:



### 3.8. Сложные эфиры, жиры

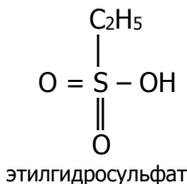
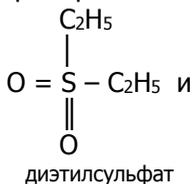
#### Сложные эфиры

Сложные эфиры – это продукты взаимодействия органических или кислородсодержащих неорганических кислот со спиртами (реакции этерификации).

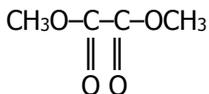
Общая формула сложных эфиров монокарбоновых кислот и одноатомных спиртов **R-C-OR'**, где R и R' – углеводородные

радикалы (исключение – эфиры муравьиной кислоты H-C-OR').

Многоосновные кислоты образуют полные и кислые эфиры, например:

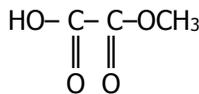


## Органическая химия



диметилуксалаат

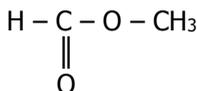
и



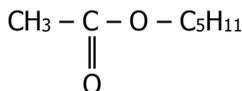
монометилуксалаат

**Номенклатура и изомерия**

Названия сложных эфиров образуются из названий соответствующих кислот или кислотных остатков и названий алкильных радикалов, входящих в состав спиртов:



метилвый эфир муравьиной кислоты  
(муравьинометилвый эфир,  
метилформиат метилметаноат)



амиловый эфир уксусной  
кислоты (уксусноамиловый  
эфир, амилацетат, пентилэаноат)

Для сложных эфиров характерна структурная изомерия: изомерия цепи, изомерия положения сложноэфирной группы, межклассовая изомерия (сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам). Рассмотрим изомерию сложных эфиров на примере  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

**Изомерия сложных эфиров**

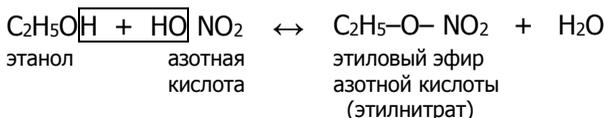
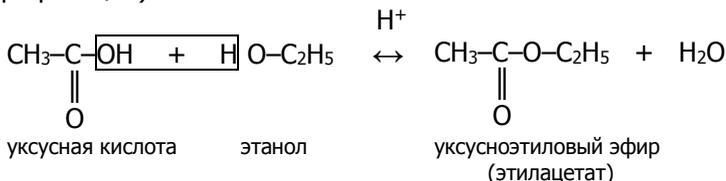
	Внутриклассовая изомерия	
цепи		положения группы - C - O - $\parallel$ O
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\parallel$ O пропилацетат		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ $\parallel$ O этилпропионат
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\parallel$   O $\text{CH}_3$ изопропилацетат		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ $\parallel$ O метилбутират
	Межклассовая изомерия	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$ $\parallel$ O	
<i>n</i> -пентановая кислота и ее изомеры		

### Физические свойства

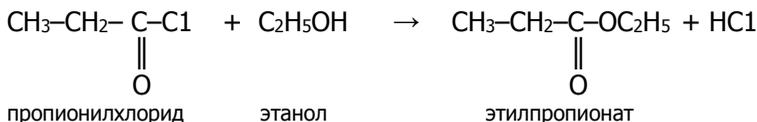
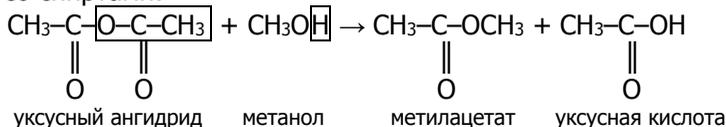
Простейшие по составу сложные эфиры карбоновых кислот – бесцветные легкокипящие жидкости с приятными фруктовыми запахами, плохо растворимые в воде; высшие сложные эфиры – твердые воскообразные вещества без запаха (пчелиный воск), не растворимые в воде, все эфиры хорошо растворяются в органических растворителях.

### Способы получения

1. Взаимодействие кислот со спиртами (реакция этерификации):



2. Взаимодействие ангидридов и галогенангидридов кислот со спиртами:



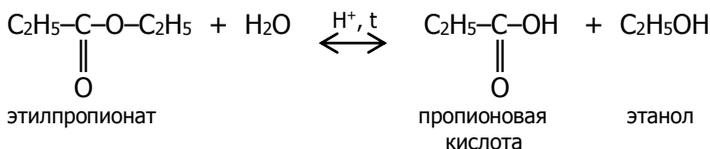
### Химические свойства

Для сложных эфиров характерны реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода.

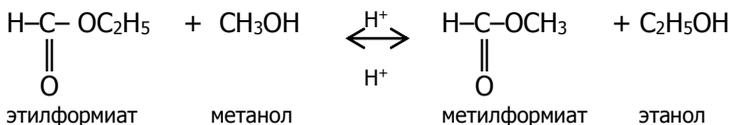
1. Реакции со слабыми нуклеофилами – водой и спиртами – обратимы и катализируются кислотами (прямая и обратная реакции):

а) кислотный гидролиз. Гидролиз сложных эфиров с образованием спирта и кислоты (или ее соли) называется омылением:

## Органическая химия

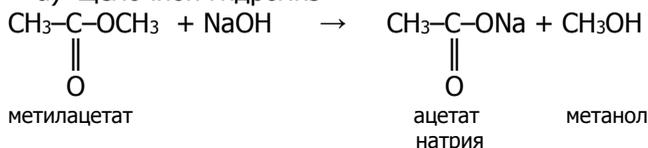


б) взаимодействие со спиртами – реакция переэтерификации – замена одного спиртового остатка другим:

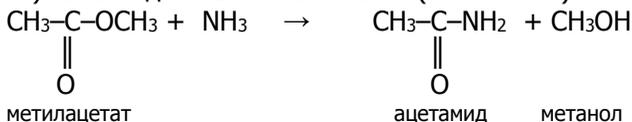


2. Реакции с сильными нуклеофилами – щелочами, аммиаком – необратимы:

а) щелочной гидролиз

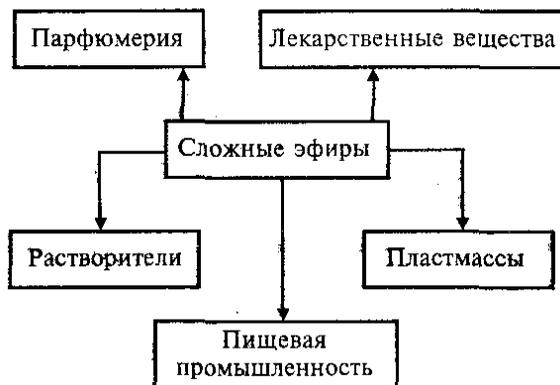


б) взаимодействие с аммиаком (аммонолиз)



Эти реакции противоположны реакциям этерификации. Ионы водорода катализируют как прямую, так и обратную реакции. Для смещения реакции в сторону образования эфира можно «связать» образующуюся воду водоотнимающим средством (например, конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В том случае, когда необходимо провести гидролиз эфира, реакцию иногда проводят в присутствии щелочи, которая позволяет «связать» образующуюся кислоту.

### Применение



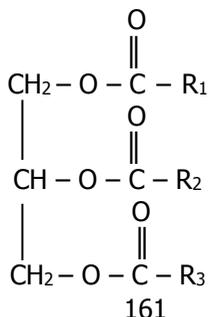
### Липиды

Липиды – это жиры и жироподобные вещества, входящие в состав всех живых клеток.

Липиды подразделяются на нейтральные (воски, глицериды), фосфолипиды, гликолипиды. Воски – это сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших одноатомных спиртов. Глицериды – это сложные эфиры карбоновых кислот и глицерина. Фосфолипиды – это диглицериды жирных кислот, в которых гидроксильная группа замещена остатком фосфорной кислоты (свободной или этерифицированной). Гликолипиды – это диглицериды, в которых группа – OH замещена остатком моно- или олигосахаридов. Главными представителями липидов являются жиры.

### Жиры (триглицериды)

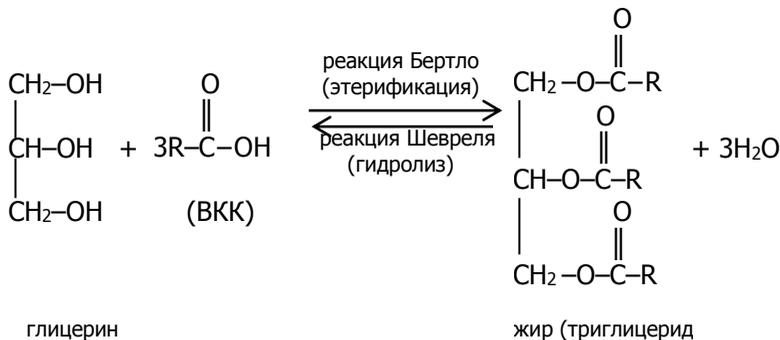
Жиры – это вещества животного или растительного происхождения, состоящие в основном из полных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот (ВКК) (триглицеридов). Общая формула жиров:



## Органическая химия

где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – углеводородные радикалы (могут быть одинаковые или разные), содержащие от 3 до 25 атомов углерода.

Состав жиров установлен французским ученым Э.Шеврелем (1811 г.) при гидролизе жира. Первый синтез жира осуществлен обратной реакцией М.Бертло (Франция) в 1854 г.



В состав природных жиров входят остатки насыщенных и ненасыщенных высших карбоновых кислот (ВКК) нормального строения с четным числом углеродных атомов (табл.)

Наиболее важные ВКК, входящие в состав жиров

Эмпирическая формула ВКК	Название кислоты	Эмпирическая формула ВКК	Название кислоты
Насыщенные кислоты		Ненасыщенные кислоты	
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Пальмитиновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Олеиновая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	Стеариновая	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Линолевая
		$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	Линоленовая
		$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Арахидоновая

### Физические свойства

Жиры (триглицериды) – вязкие жидкости или твердые вещества, легче воды, в воде не растворяются, но растворяются в органических растворителях (диэтиловый эфир, бензин, бензол и др.). Температура плавления триглицеридов, входящих в состав жиров, зависит от степени ненасыщенности жирных кислот. Чем больше в жирах содержание ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жиров. В таблице представлена классификация жиров в зависимости от природы ВКК.

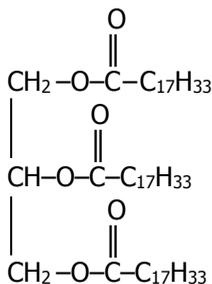
### Классификация жиров по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние жиров	Различия в химическом строении	Происхождение жиров	Исключения
Твердые	Содержат остатки насыщенных ВКК	Животные	Рыбий жир (жид.)
Смешанные	Содержат остатки насыщенных и ненасыщенных ВКК		
Жидкие (масла)	Содержат остатки ненасыщенных ВКК	Растительные	Кокосовое масло (тв.)

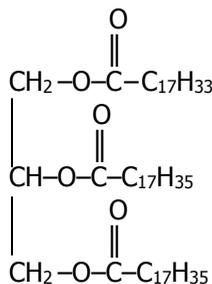
### Номенклатура

Существуют различные способы составления названий жиров. Согласно тривиальной номенклатуре, глицериды называют, добавляя окончание –ин к названию кислоты и приставку, показывающую, сколько гидроксильных групп в молекуле глицерина проэтерифицировано. Например, тристеарин – это жир, представляющий собой сложный эфир, молекула которого состоит из остатка глицерина и трех остатков стеариновой кислоты.

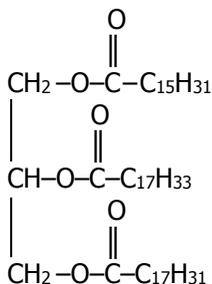
Рассмотрим номенклатуру жиров на примерах:



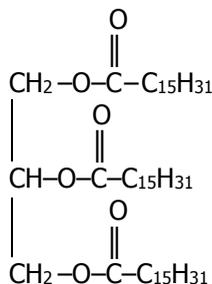
Эфир глицерина и оленовой кислоты; триолеат глицерина; триолеин; 1,2,3-триолеоилглицерин



Эфир глицерина, олеиновой и стеариновой кислот; олеодистеарат глицерина; олеодистеарин; 1-олеоил-2,3-дистеароилглицерин



Эфир глицерина, пальмитиновой, олеиновой и линолевой кислот; пальмитоолеолинолеат глицерина; пальмитоолеолинолеин; 1-пальмитоил-2-олеоил-3-линолеоилглицерин

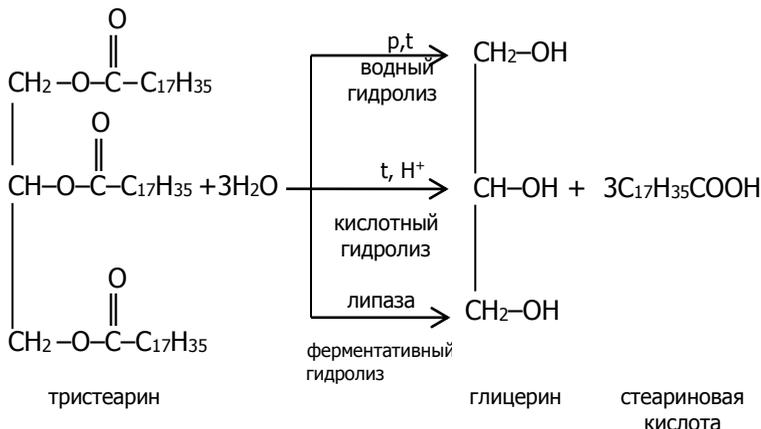


Эфир глицерина и пальмитиновой кислоты; трипальмитат глицерина; трипальмитин; 1,2,3-трипальмитоил-глицерин

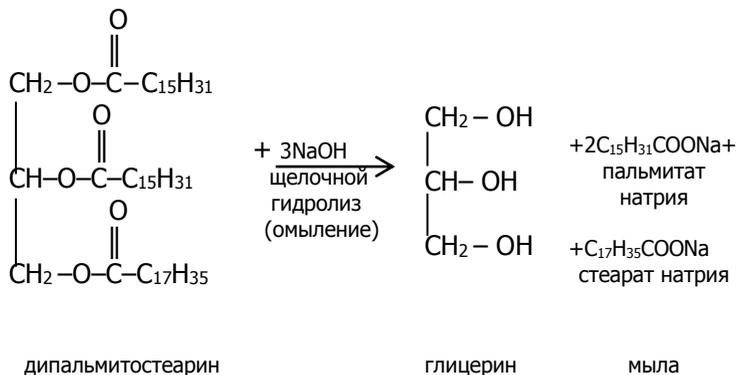
### Химические свойства

Жиры вступают во все химические реакции, характерные для сложных эфиров, однако имеется ряд особенностей, связанных со строением жирных кислот и глицерина.

1. Гидролиз. Гидролиз жиров может происходить при высоких температуре и давлении (водный), в присутствии кислот (кислотный), ферментов (ферментативный), под действием щелочей (щелочной). Жиры гидролизуются постепенно: сначала образуются ди-, затем моноглицериды, а при полном гидролизе – жирные кислоты и глицерин. При щелочном гидролизе образуются соли высших карбоновых кислот – мыла:



## Органическая химия

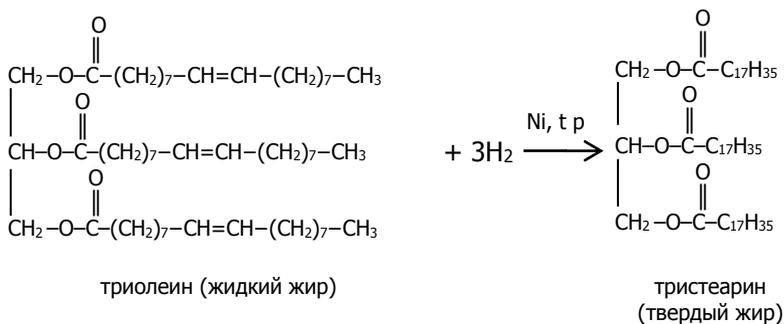


Твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных высших кислот, в основном пальмитиновой и стеариновой, а жидкое – калиевых.

## 2. Реакции присоединения (для жидких ненасыщенных жиров).

Ненасыщенные кислоты, входящие в состав жиров, могут присоединять по двойным связям водород, галогены, галогеноводороды и др.:

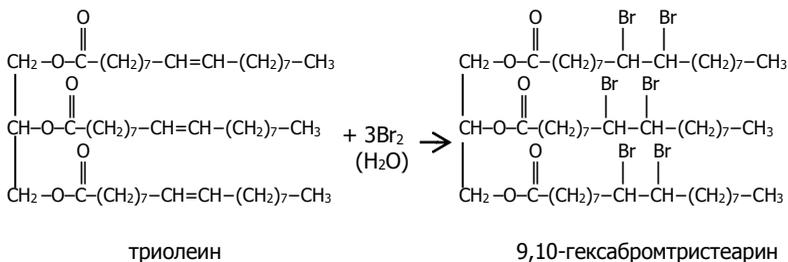
### а) присоединение водорода (гидрирование)



Гидрированный жир используется в производстве маргарина.

### б) присоединение галогенов

## Органическая химия



Бромная вода в результате этой реакции обесцвечивается.

### 3. Реакции окисления и полимеризации (для жидких ненасыщенных жиров)

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот (высыхающие масла), под действием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются.

### Функции жиров в организме

1. Энергетическая (при полном расщеплении 1 г жира до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  освобождается 38,9 кДж энергии).
2. Структурная (жиры – важный компонент каждой клетки).
3. Защитная (жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы).

### Вопросы для контроля

1. Что такое сложные эфиры?
2. Какие сложные эфиры образуют многоосновные кислоты?
3. Какие виды изомерии возможны для сложных эфиров карбоновых кислот?
4. Какие реакции характерны для сложных эфиров?
5. Что такое липиды? Как их классифицируют?
6. Что такое жиры?
7. Назовите важнейшие ВКК, входящие в состав жиров.
8. Как можно классифицировать жиры?
9. Чем обусловлено различие свойств твердых и жидких жиров?
10. Что такое: а) твердые мыла, б) жидкие мыла?

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров и кислоты, имеющих состав  $C_3H_6O_2$ . Назовите эти вещества по международной номенклатуре.
2. Напишите уравнения реакций этерификации между:
  - а) уксусной кислотой и 3-метилбутанолом-1; б) масляной кислотой и пропанолом-1; в) пальмитиновой кислотой и глицерином; г) линолевой кислотой и глицерином. Назовите полученные соединения.
3. Напишите уравнения реакций изобутилового спирта: а) с пропионовым ангидридом; б) с хлористым ацетилом; в) с бутилбутиратом.
4. Напишите уравнения реакций метилбутаноата со следующими веществами: а) водным раствором  $H_2SO_4$  при нагревании; б) водным раствором при нагревании; в) пропиловым спиртом в присутствии серной кислоты; г) аммиаком.
5. Какие из следующих глицеридов входят в состав твердых жиров: а) пальмитодистеарин; б) олеолинолеопальмитин; в) триглицерид масляной кислоты; г) диолеолинолеин; д) тристеарин; е) трилиноленоин? Напишите структурные формулы этих глицеридов.
6. Напишите уравнения реакций кислотного и щелочного гидролиза следующих жиров: а) диолеостеарина; б) триолеина; в) пальмитоолеолинолеина; г) трипальмитина.

### 3.9. Углеводы: моносахариды (глюкоза, галактоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза)

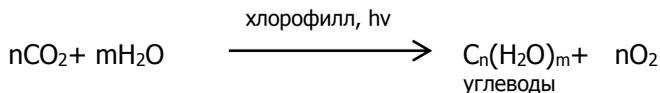
Углеводы – это большой класс природных органических соединений, к которому относятся полигидроксикарбонильные соединения и их производные.

Название «углеводы» эти соединения получили потому, что состав многих из них выражается общей формулой  $C_n(H_2O)_m$ , т.е. они формально являются соединениями углерода и воды.

#### Биологическое значение

Углеводы относятся к числу наиболее распространенных в природе органических соединений: они являются компонентами клеток всех растительных и животных организмов. Углеводы образуются растениями в процессе фотосинтеза:

## Органическая химия



Животные не способны сами синтезировать углеводы и используют углеводы, синтезируемые растениями. Углеводы составляют значительную долю пищи млекопитающих.

В процессах дыхания происходит окисление углеводов, в результате чего выделяется энергия, необходимая для функционирования живых организмов:



При полном окислении 1 г углеводов освобождается 17,6 кДж энергии. Некоторое количество выделяющейся энергии превращается в тепло, а большая часть ее аккумулируется в АТФ (аденозинтрифосфорной кислоте) и затем расходуется в процессах жизнедеятельности.

Функции углеводов в живых организмах разнообразны.

Они служат источником запасной энергии (в растениях – крахмал, в животных организмах - гликоген). В растительных организмах углеводы являются основой клеточных мембран. В качестве одного из структурных компонентов остатки углеводов входят в состав нуклеиновых кислот.

### Классификация углеводов

Все углеводы можно разделить на три большие группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды.

Моносахариды – это простейшие углеводы, не подвергающиеся гидролизу.

Олигосахариды – это углеводы, содержащие от двух до десяти моносахаридных остатков и гидролизующиеся с образованием входящих в них моносахаридов.

Полисахариды – это полимерные углеводы, молекулы которых содержат более десяти остатков моносахаридов и разлагаются при гидролизе на образующие их моносахариды.

### Моносахариды

Моносахариды – это углеводы, представляющие собой полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$  или  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ .

## Органическая химия

Моносахариды с альдегидной группой называются альдозами, с кетогруппой – кетозами. По числу углеродных атомов в молекуле моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, гексозы и т.д.

**Классификация моносахаридов**

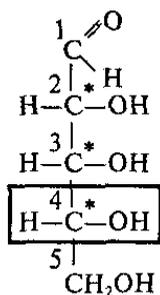
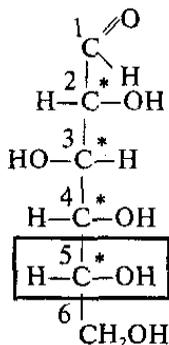
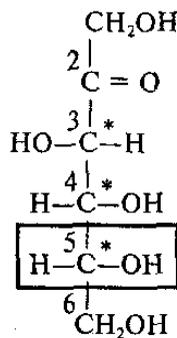
Классификация моносахаридов по числу углеродных атомов			
	Тетрозы $C_4H_8O_4$	Пентозы $C_5H_{10}O_5$	Гексозы $C_6H_{12}O_6$
Альдозы	$  \begin{array}{c}  O \\     \\  C - H \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  O \\     \\  C - H \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  O \\     \\  C - H \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $
	альдотетрозы	альдопентозы	альдогексозы
Кетозы	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C = O \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C = O \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  CH_2OH \\    \\  C = O \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  *CH - OH \\    \\  CH_2 - OH  \end{array}  $
	кетотетрозы	кетопентозы	кетогексозы
* Асимметрический атом углерода – это атом, связанный с четырьмя различными заместителями			

Альдозы и кетозы с одинаковым числом атомов углерода изомерны между собой. Наибольшее значение среди моносахаридов имеют гексозы и пентозы.

**Стереоизомерия моносахаридов.** Для изображения строения моносахаридов используют проекционные формулы Фишера. В формулах Фишера цепь углеродных атомов располагается в одну линию. Нумерация цепи начинается с атома углерода альдегидной группы (в случае альдоз) или крайнего атома углерода, к которому ближе располагается кетогруппа (в случае кетоз). Атомы водорода и группы OH у асимметрических атомов углерода располагаются слева и справа от углеродной цепи.

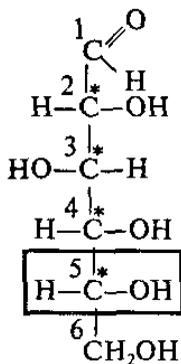
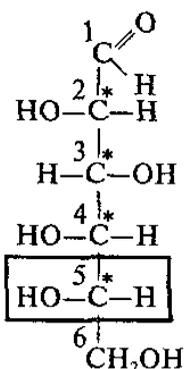
В зависимости от пространственного расположения атомов водорода и OH-групп у последних асимметрических атомов углерода (4-й атом углерода у пентоз и 5-й – у гексоз) моносахариды относят к *D*- или *L*-ряду.

Моносахарид относят к *D*-ряду, если OH-группа у этих атомов располагается справа от цепи:


*D*-рибоза

*D*-глюкоза

*D*-фруктоза

Почти все встречающиеся в природе моносахариды относятся к *D*-ряду.

Для перехода от моносахарида *D*-ряда к *L*-ряду нужно изменить конфигурацию всех асимметрических углеродных атомов на противоположную:


*D*-глюкоза

*L*-глюкоза

Рассмотренные выше структуры моносахаридов являются ациклическими. Однако моносахариды существуют преимущественно в циклических формах. Циклические формы образуются в результате взаимодействия карбонильной группы

И одной из гидроксильных групп с образованием внутренних полуацеталей. (Вспомните: полуацетали образуются при взаимодействии альдегидов со спиртами).

Альдегидная или кетонная группа гексоз и пентоз взаимодействует с гидроксильными группами у С-4 или С-5. В результате образуются пяти- или шестичленные циклы. Эти циклы структурно аналогичны кислородсодержащим гетероциклам пирану и фурану, поэтому циклические формы называются пиранозными и фуранозными:



пиран

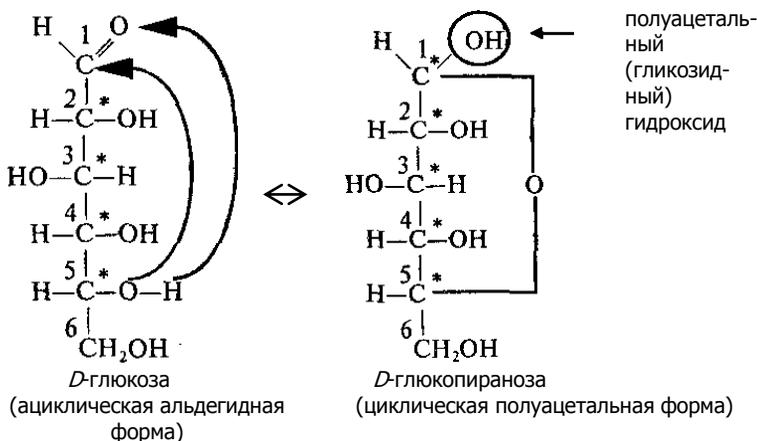


фуран

### Глюкоза – представитель альдогексоз

Природная кристаллическая глюкоза существует в форме *D*-глюкопиранозы, в ациклической форме глюкоза существует только в растворе.

В водных растворах глюкозы происходит миграция протона между атомами кислорода гидроксильной (у С-5) и карбонильной группы, при этом устанавливается подвижное (динамическое) равновесие между структурными изомерами – ациклической и циклической формами:



Изомерия, при которой происходит быстрое обратимое самопроизвольное взаимопревращение структурных изомеров, называется **таутомерией**, а структурные изомеры – таутомерами.

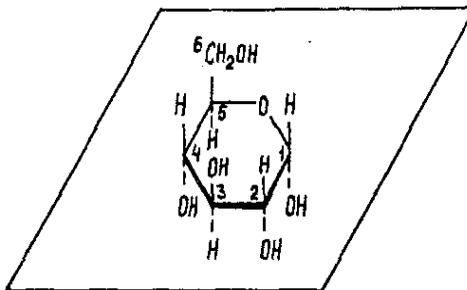
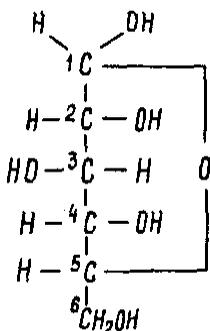
Таутомерия, связанная с превращениями ациклической и циклической форм, называется кольчато-цепной таутомерией.

Циклические формы принято изображать формулами Хеуорса. Для перехода от формул Фишера к формулам Хеуорса нужно знать следующие правила:

1) изображаем цикл в виде плоского многоугольника (при этом цикл находится в плоскости, перпендикулярной плоскости изображения). Нумеруем атомы углерода в цикле по часовой стрелке (символы атомов углерода обычно не записывают);

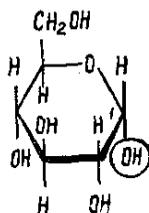
2) атомы и группы атомов, которые в формуле Фишера находятся справа от цепи, в формуле Хеуорса располагаются под плоскостью цикла, и наоборот. Исключение составляет группа –  $\text{CH}_2\text{OH}$  у 5-го атома углерода в гексозах, которая в случае *D*-гексоз всегда располагается над плоскостью цикла:

Органическая химия

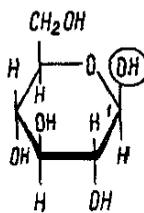


формула Фишера ← *D*-глюкопираноза → формула Хеурса

В циклических формах моносахаридов появляется еще один асимметрический атом углерода (С-1 у альдоз и С-2 у кетоз). Этот асимметрический атом углерода называется аномерным. Изомеры, отличающиеся расположением атомов и атомных групп у аномерного атома углерода, называются аномерами. Stereoизомер, в котором группа -ОН у аномерного атома углерода располагается под плоскостью цикла называется α-аномером, а стереоизомер с противоположным расположением ОН- группы – β-аномером.:



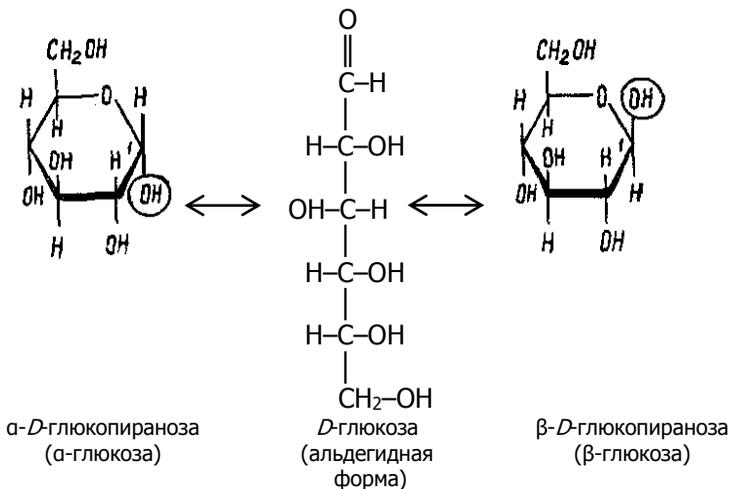
α- *D*-глюкопираноза



β- *D*-глюкопираноза

Аномеры не могут непосредственно превращаться друг в друга. Переход от одного аномера к другому возможен только через промежуточное образование ациклической формы моносахарида.

Таким образом, в растворе глюкозы присутствуют различные таутомерные формы, находящиеся в динамическом равновесии:



### Физические свойства

*D*-глюкоза (виноградный сахар) широко распространена в природе: содержится в винограде и других плодах, в мёде.

Глюкоза – бесцветное кристаллическое вещество с  $t_{\text{пл.}} = 146^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворимое в воде, нерастворимое в эфире, плохо растворимое в спирте, сладкое на вкус.

Сладость моносахаридов различна. Например, фруктоза слаще глюкозы в три раза

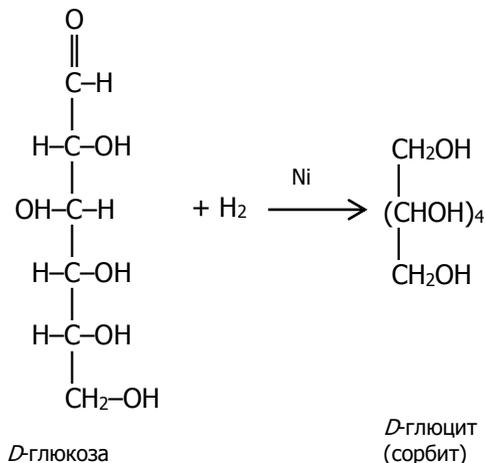
### Химические свойства

Глюкоза – это полифункциональное соединение: альдегидоспирт. В растворах существует динамическое равновесие между несколькими таутомерными формами глюкозы, поэтому в зависимости от условий и реагентов она может реагировать в открытой или циклической форме. Химические свойства глюкозы обусловлены наличием:

а) альдегидной группы в открытой форме; б) спиртовых гидроксильных групп как в открытой, так и в циклической формах; в) полуацетального гидроксила в циклической форме.

**I. Реакции с участием альдегидной группы** (свойства глюкозы как альдегида).

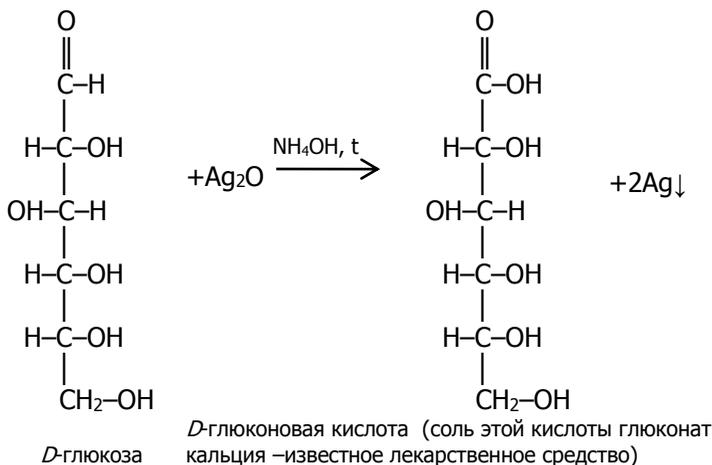
1. Восстановление (гидрирование) с образованием многоатомного спирта:



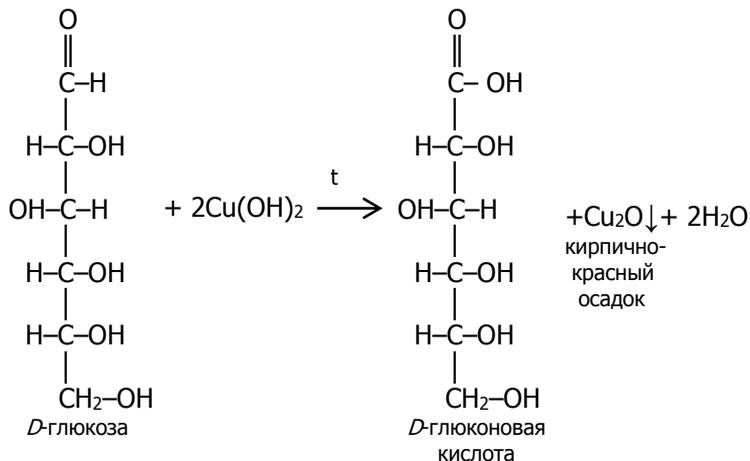
В ходе этой реакции карбонильная группа  $\text{-C=O}$  восстанавливается и образуется новая спиртовая группа  $\text{-OH}$ .

2. Окисление. Глюкоза легко окисляется. В зависимости от характера окислителей получают различные продукты.

а) Окисление под действием слабых (мягких) окислителей с образованием глюконовой кислоты. К числу таких реакций относятся качественные реакции на глюкозу как альдегид: реакция с аммиачным раствором оксида серебра (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  (реакция «серебряного зеркала») и реакция с гидроксидом меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде при нагревании:



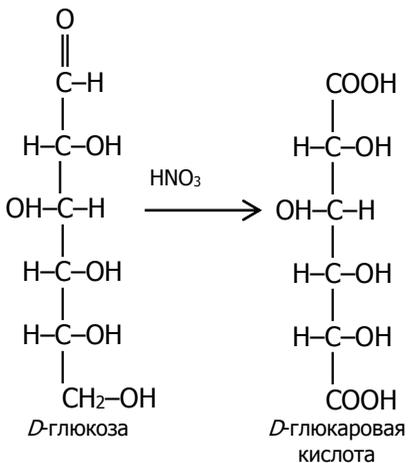
## Органическая химия



В ходе этих реакций альдегидная группа  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

окисляется до карбоксильной  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ .

б) Окисление под действием сильных окислителей (конц.  $\text{HNO}_3$ ) с образованием двухосновной оксикислоты (глюкаровой кислоты):



В ходе этой реакции и альдегидная группа  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ , и

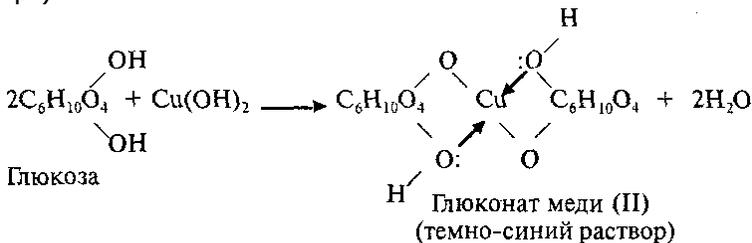
первичная спиртовая группа  $-\text{CH}_2\text{OH}$  окисляются до карбоксильной  $-\text{C}-\text{OH}$ .



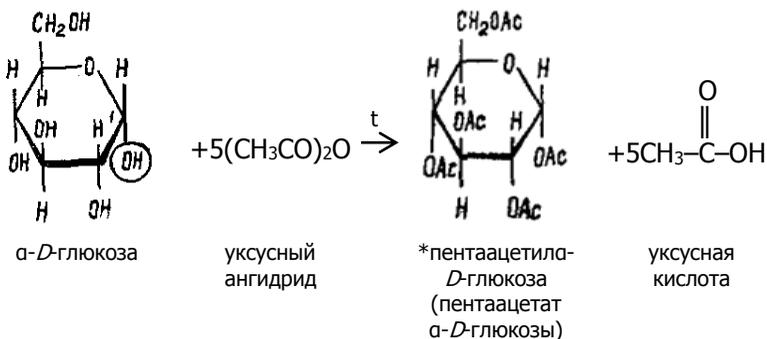
## II. Реакции с участием гидроксильных групп

(свойства глюкозы как многоатомного спирта).

1. Взаимодействие с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  на холоду с образованием сахаратов (качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт):

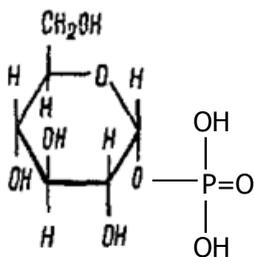
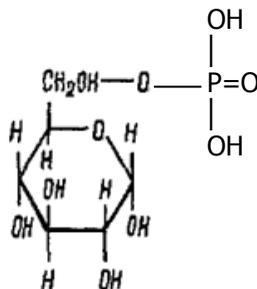


2. Взаимодействие с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров. Полные сложные эфиры карбоновых кислот – продукты замещения атомов водорода всех гидроксильных групп глюкозы кислотными остатками – получают при нагревании глюкозы с ангидридами и галогенангидридами кислот:



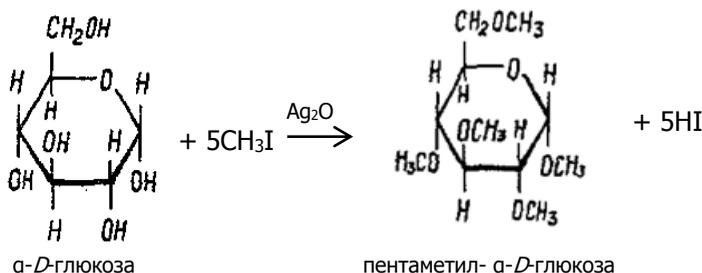
\* Ас – ацетил  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

Встречаются в природе и имеют большое биологическое значение неполные сложные эфиры глюкозы с ортофосфорной кислотой:


*D*-глюкозо-1-фосфат

*D*-глюкозо-6-фосфат

*D*-глюкозо-6-фосфат играет важную роль в биохимических процессах, происходящих в живых организмах.

3. Взаимодействие с галогеналканами с образованием простых эфиров:

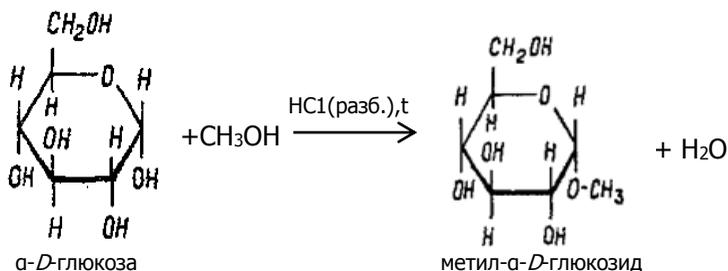

 $\alpha$ -*D*-глюкоза

 пентаметил-  $\alpha$ -*D*-глюкоза

Реакция происходит в присутствии  $\text{Ag}_2\text{O}$  для связывания выделяющегося при реакции  $\text{HI}$ .

4. Взаимодействие со спиртами с образованием гликозидов. Полуацетальный гидроксил резко отличается по свойствам от других гидроксильных групп молекулы. Он легко может замещаться нуклеофильными реагентами, в результате чего образуются производные углеводов – гликозиды.

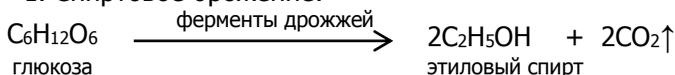
Гликозиды – это продукты замещения гликозидного гидроксила на остатки различных органических соединений. При этом атом С (1) углевода может соединяться с атомами кислорода, азота, серы, образуя О-, N-, S-гликозиды. Связь между углеводным остатком и остатком другого компонента называется гликозидной. В случае глюкозы гликозиды называются глюкозидами. Примером О-гликозидов является продукт взаимодействия глюкозы с метанолом:



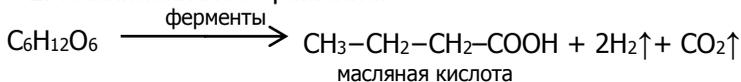
Гликозиды играют чрезвычайно важную роль в растительном и животном мире. Существует огромное число природных гликозидов, в молекулах которых с атомом С (1) связаны остатки различных соединений. К природным О-гликозидам относятся сердечные гликозиды, гликолипиды, гликопротеины, некоторые антибиотики. К природным N-гликозидам относятся нуклеозиды, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты.

**III. Брожение.** Брожение – это ферментативное расщепление углеводов. Оно может происходить под действием микроорганизмов без участия или с участием кислорода (анаэробное и аэробное брожение). Разные микроорганизмы вызывают различные виды брожения. Вид брожения определяется названием образующихся продуктов брожения. Брожение – сложный многостадийный процесс. Ниже приводятся суммарные уравнения различных типов брожения глюкозы.

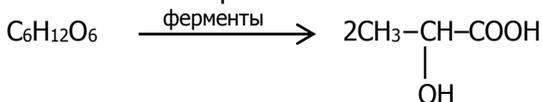
1. Спиртовое брожение:



2. Маслянокислое брожение:

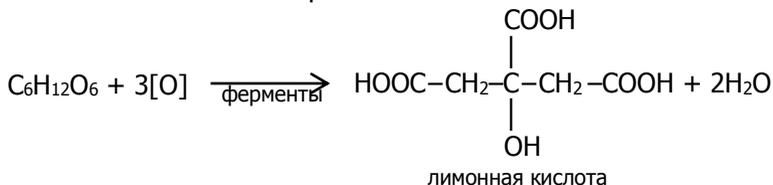


3. Молочнокислое брожение:



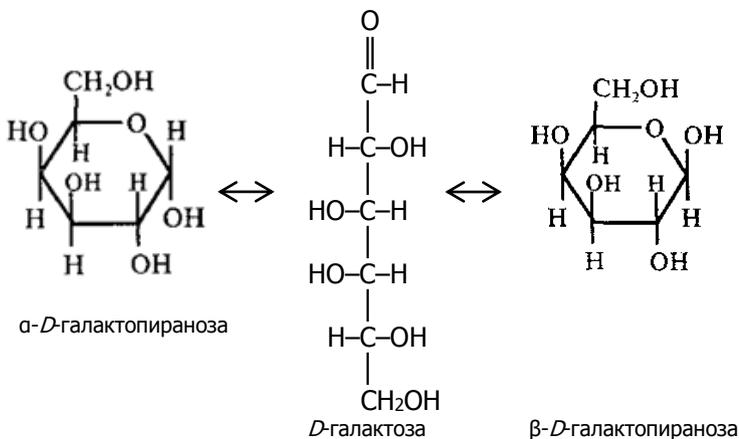
молочная кислота (образуется в организмах высших животных при мышечных сокращениях)

4. Лимоннокислое брожение:



### Галактоза

Из альдогексоз кроме глюкозы довольно широко распространена и имеет важное биохимическое значение *D*-галактоза:

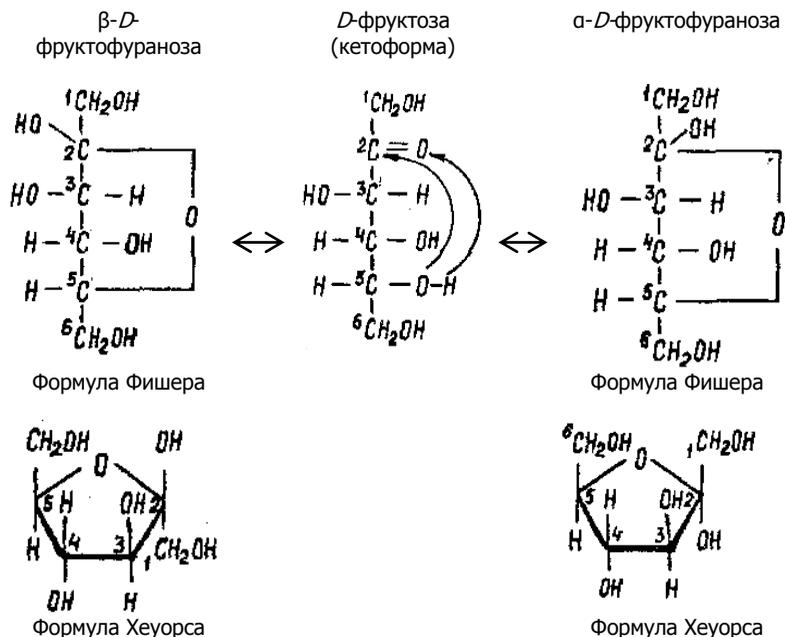


*D*-галактоза вместе с глюкозой входит в состав ряда природных гликозидов и полисахаридов.

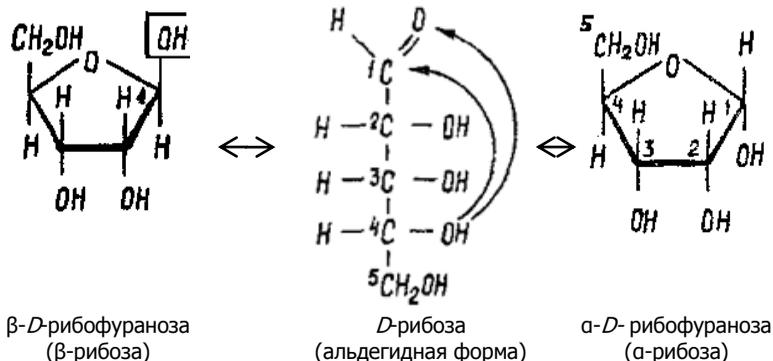
### Фруктоза

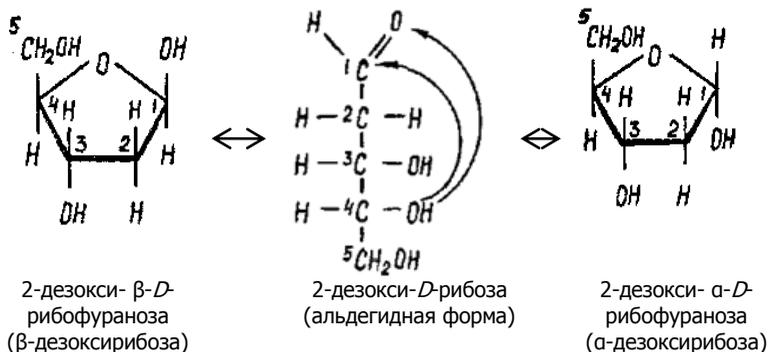
Важнейшей кетогексозой является *D*-фруктоза (изомер *D*-глюкозы). Для циклических форм фруктозы характерны фуранозные структуры. Фуранозный цикл образуется в результате взаимодействия карбонильной (кетонной) группы со спиртовой группой при 5-м углеродном атоме:

## Органическая химия


**Рибоза и дезоксирибоза**

Среди пентоз наиболее известны D-рибоза, а также ее производное 2-дезоксид-рибоза, у которой нет гидроксильной группы при втором углеродном атоме. Эти моносахариды входят в состав рибо- и дезоксирибонуклеиновых кислот (РНК и ДНК) в фуранозной форме:





### Биологическая роль глюкозы и фруктозы

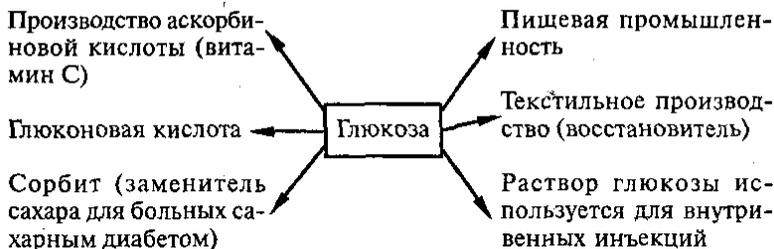
*D*-глюкоза (виноградный сахар) широко распространена в природе: содержится в винограде и других плодах, в меде. Она является обязательным компонентом крови и тканей животных и непосредственным источником энергии для клеточных реакций. Уровень содержания глюкозы в крови человека постоянен и находится в пределах 0,08-0,11%. Во всем объеме крови взрослого человека содержится 5-6 г глюкозы. Такого количества достаточно для покрытия энергетических затрат организма в течение 15 минут его жизнедеятельности. При некоторых патологиях, например, при заболевании сахарным диабетом, содержание глюкозы в крови повышается и избыток ее выводится с мочой. При этом количество глюкозы в моче может возрасти до 12% против обычного – 0,1%.

*D*-фруктоза (фруктовый сахар) в свободном виде содержится в фруктах, меде.

Входит в состав сахарозы и полисахарида инулина. Ценный питательный продукт.

### Получение и применение глюкозы

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала и целлюлозы.



### Вопросы для контроля

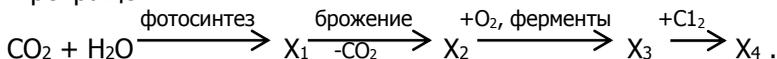
1. Что такое углеводы?
2. На какие группы делятся углеводы?
3. Что такое: а) моносахариды; б) альдозы; в) кетозы?
4. Как подразделяются углеводы по числу углеродных атомов?
5. Какой атом углерода называется асимметрическим?
6. Какие моносахариды относятся к *D*-ряду?
7. Как перейти от моносахарида *D*-ряда к моносахариду *L*-ряда?
8. В каких циклических формах могут существовать моносахариды?
9. Какой гидроксил называется полуацетальным (гликозидным) гидроксилом?
10. Какой вид таутомерии характерен для моносахаридов?
11. Как перейти от формулы Фишера к формуле Хеуорса?
12. Какой атом углерода называется аномерным?
13. Чем отличаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры глюкозы?
14. Какие физические свойства имеет глюкозы?
15. Какие реакции характерны для глюкозы?
16. В чем сходство и отличие фруктозы и глюкозы по строению?
17. Какие пентозы имеют важное биохимическое значение и в чем оно выражается?

### Задания для самостоятельной работы

1. Растение поглотило в процессе фотосинтеза оксид углерода (IV) объемом 33,6 л (н.у.). Какое количество глюкозы образовалось при этом?
2. Напишите уравнения реакций окисления и восстановления следующих моноз: *L*-глюкозы, *D*-галактозы.

## Органическая химия

3. Напишите уравнения реакций  $\beta$ -D-галактозы со следующими веществами: а) с пропионовым ангидридом; б) с изопропиловым спиртом в присутствии HCl. Назовите продукты реакций.
4. Вычислите массу взятого метана, если полученным при его разложении водородом восстановлена глюкоза массой 36 г.
5. Сколько граммов пентаацетилглюкозы образуется из глюкозы массой 18 г, если практический выход продукта равен 70% ?
6. При нагревании раствора глюкозы с голубым осадком гидроксида меди (II) цвет осадка изменился на красный. Составьте уравнение реакции и вычислите массу полученного осадка, если глюкоза взята массой 18 г.
7. Как называется вещество  $X_4$ , которое образуется в результате превращений:



### 3.10. Углеводы: дисахариды (сахароза, мальтоза, целлобиоза, лактоза)

#### Олигосахариды

**Олигосахариды** (oligos - малый) – низкомолекулярные сахароподобные углеводы, содержащие от двух до десяти остатков моносахаридов (обычно гексоз), соединенных гликозидными связями.

В зависимости от числа моносахаридных остатков различают дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т.д.

#### Дисахариды

**Дисахариды** – продукты конденсации двух молекул моносахаридов (одинаковых или разных).

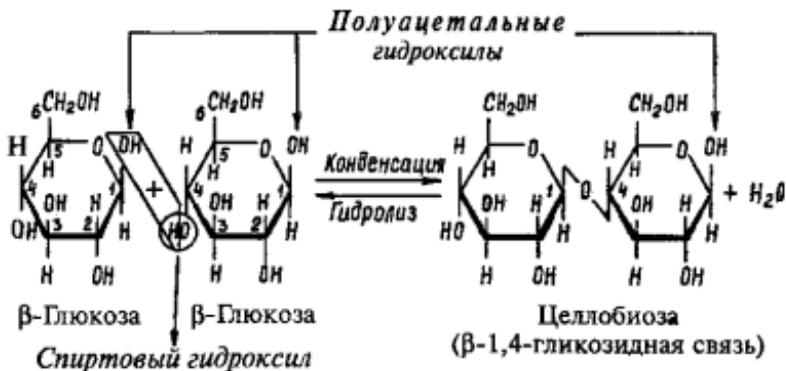
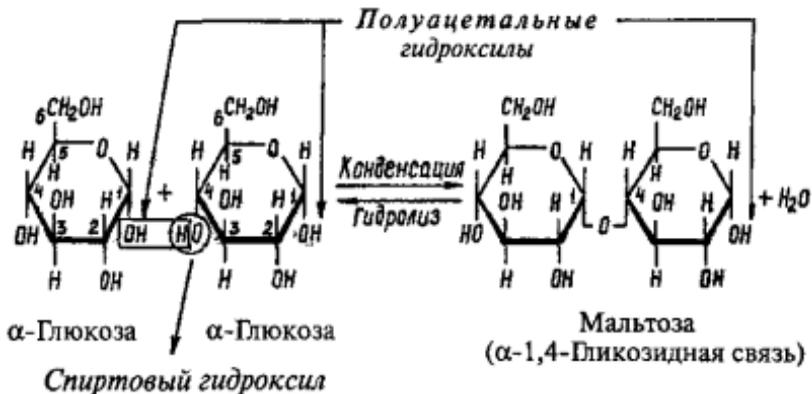
Важнейшие природные представители: сахароза (тростниковый, или свекловичный сахар), мальтоза (солодовый сахар), целлобиоза, лактоза (молочный сахар). Все они имеют одну и ту же эмпирическую формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , т.е. являются изомерами.

#### Строение

В образовании гликозидной связи дисахаридов участвуют полуацетальный гидроксил одного моносахаридного остатка и какой-либо гидроксил, в том числе и полуацетальный, другого.

Рассмотрим два возможных типа связей, образующихся между остатками моносахаридов.

1. Связи, в образовании которых принимают участие полуацетальный гидроксил одного моносахарида и спиртовый гидроксил другого моносахарида (например, 1,4-гликозидные связи в молекулах мальтозы, целлобиозы, лактозы):



Молекула лактозы построена из  $\beta$ -галактозы и глюкозы.  $\alpha$ -глюкоза образует  $\alpha$ -лактозу. Если в состав лактозы входит  $\beta$ -глюкоза, то образуется  $\beta$ -лактоза. Обычно кристаллизуется  $\alpha$ -лактоза:

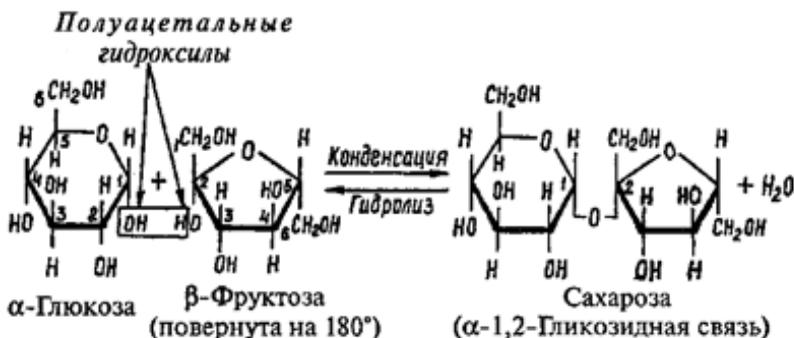
Органическая химия



Молекулы мальтозы, целлобиозы, лактозы сохраняют один полуацетальный гидроксил и в растворе частично переходят в открытые альдегидные формы, проявляя при этом свойства карбонильных соединений, характерные для моносахаридов: восстанавливают  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

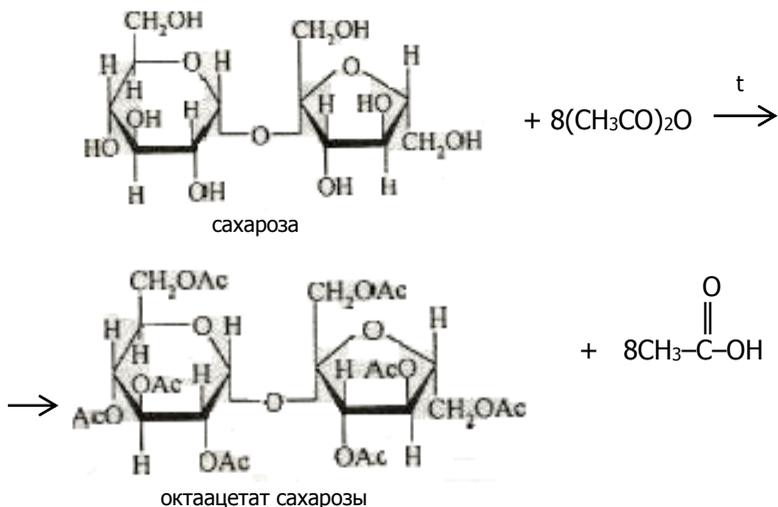
Дисахариды, в которых один из моносахаридных остатков содержит полуацетальный гидроксил, называются восстанавливающими.

2. Связи, в образовании которых участвуют полуацетальные гидроксилы обеих молекул моносахаридов (например, 1,2-гликозидная связь в молекуле сахарозы):

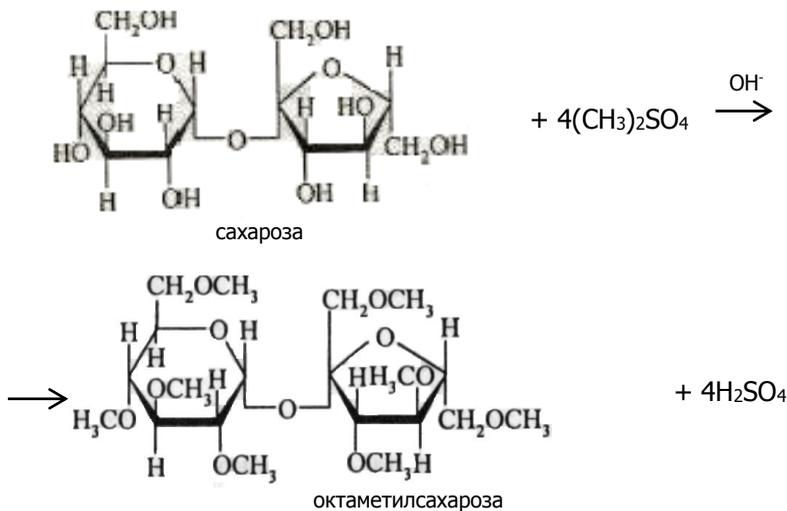


В молекуле сахарозы нет полуацетального гидроксила, она не может переходить в открытую карбонильную форму и проявлять восстановительные свойства. Дисахариды, в которых нет полуацетального гидроксила, называются невосстанавливающими.





Действием на сахарозу диметилсульфата  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  в щелочной среде получают простой эфир –октаметилсахарозу, применяемую в производстве пластмасс:



### Вопросы для контроля

1. Что такое: а) олигосахариды; б) дисахариды?
2. Какие типы связей возможны между остатками моносахаридов?

3. Как построены молекулы сахарозы, мальтозы, целлобиозы, лактозы?
4. Что такое восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды? Приведите примеры.
5. Какие физические свойства имеет сахароза?
6. Каковы химические свойства сахарозы?

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите кольчато-цепные таутомеры мальтозы, лактозы, целлобиозы, а также уравнения следующих реакций для этих дисахаридов: а) окисления; б) восстановления; в) с метиловым спиртом в присутствии  $\text{HCl}$ .
2. Напишите структурные формулы двух дисахаридов, которые могут образоваться из  $\alpha$ -галактозы. Какой из этих дисахаридов может вступить в реакцию серебряного зеркала? Напишите уравнение этой реакции.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить водный раствор сахарозы от раствора глюкозы и мальтозы.
4. Напишите уравнения реакций следующих превращений:  
Сахароза  $\rightarrow$  Глюкоза  $\rightarrow$  Лимонная кислота  $\rightarrow$  Полный этиловый эфир лимонной кислоты.
5. Вычислите массу сахарозы, подвергшуюся гидролизу, с учетом того, что из образовавшейся глюкозы получена молочная кислота массой 54 г при массовой доле выхода 60%.

### 3.11. Углеводы: полисахариды (крахмал, целлюлоза)

#### Полисахариды

**Полисахариды** — высокомолекулярные несахароподобные углеводы, содержащие от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных гликозидными связями.

Важнейшие природные представители: крахмал, гликоген, целлюлоза. Это природные полимеры (ВМС), мономером которых является глюкоза. Их общая эмпирическая формула  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .

#### Крахмал

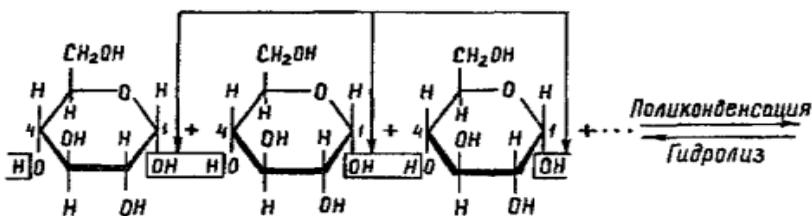
Макромолекулы крахмала построены из большого числа остатков  $\alpha$ -глюкозы.

Крахмал состоит из двух фракций: амилозы и амилопектина. Соотношение между амилозой и амилопектином в крахмалах разных растений различно. В среднем содержание амилозы – 20-30%, амилопектина – 70-80%.

### Строение амилозы и амилопектина

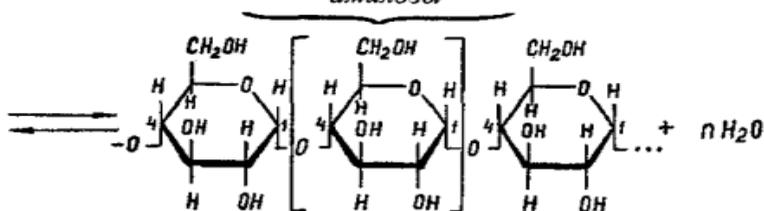
Молекулы амилозы – это очень длинные неразветвленные цепи, состоящие из остатков  $\alpha$ -глюкозы, соединенных 1,4-гликозидными связями:

#### Полуацетальные гидроксилы



$\alpha$ -Глюкоза

Структурное звено амилозы



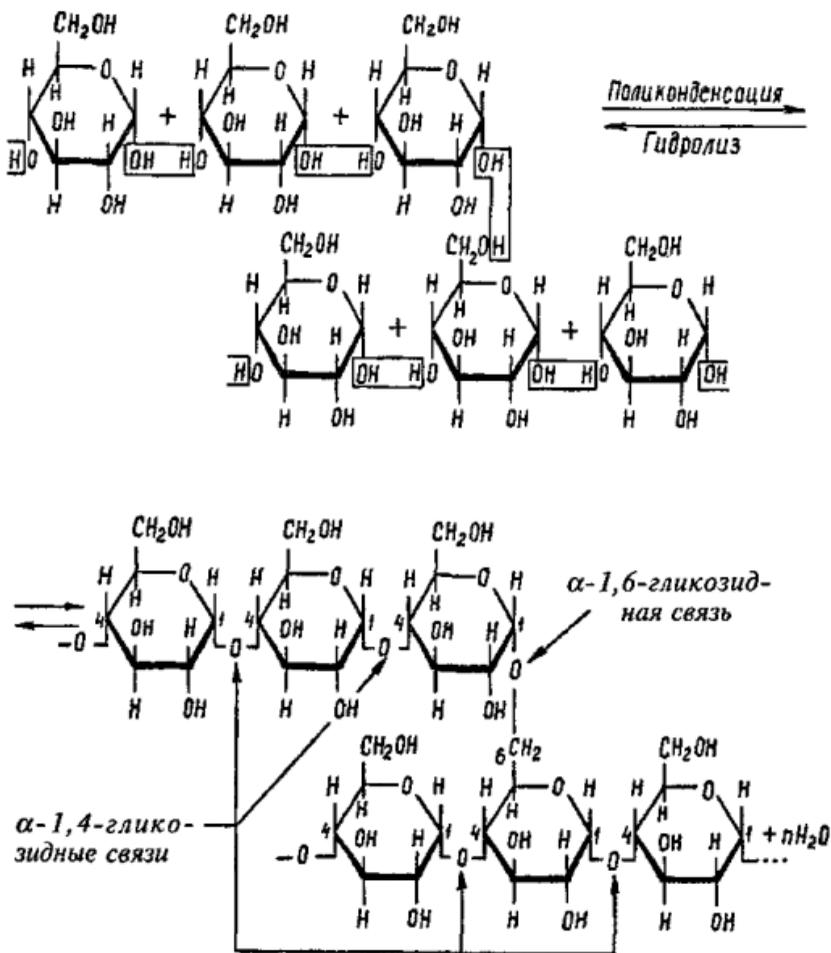
Амилоза  
( $\alpha$ -1,4-Гликозидная связь)

Относительная молекулярная масса молекул амилозы колеблется от 60 до 500 тысяч. Но молекулы имеют очень компактное строение, так как закручены в спираль, на один виток спирали приходится 6-7 остатков  $\alpha$ -глюкозы.

Молекулы амилопектина в отличие от молекул амилозы сильно разветвлены.

Подавляющее большинство глюкозных остатков в амилопектине связаны, как и в амилозе,  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями. Однако в точках разветвлений имеются  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи:

## Органическая химия


**Амилопектин**

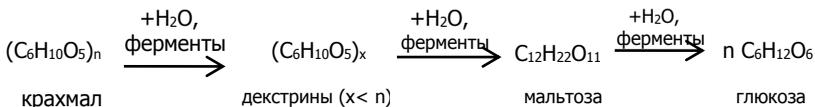
Число глюкозных остатков в молекулах амилопектина значительно выше, относительная молекулярная масса колеблется от 100 тысяч до 1 миллиона. Молекулы амилопектина также довольно компактны, так как имеют сферическую форму.

**Физические свойства крахмала**

Крахмал – бесцветное аморфное вещество без вкуса и запаха, не растворимое в холодной воде, диэтиловом эфире, этаноле, в горячей воде образует коллоидный раствор.

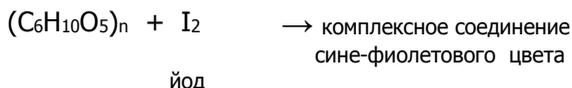
### Химические свойства крахмала

1. Гидролиз. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами, а также под влиянием ферментов крахмал гидролизуется. Процесс происходит ступенчато, схематически его можно изобразить так:



Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл русский ученый К.Кирхгоф (1811 г.).

2. Качественная реакция на крахмал



При нагревании окрашивание исчезает (комплекс разрушается), при охлаждении появляется вновь.

3. Большинство глюкозных остатков в молекулах крахмала имеют по 3 свободных гидроксила (у 2,3 и 6-го атомов углерода), в точках разветвления – у 2-го и 3-го атомов углерода.

Следовательно, для крахмала возможны реакции, характерные для многоатомных спиртов, в частности образование простых и сложных эфиров. Однако эфиры крахмала большого практического значения не имеют.

Качественную реакцию на многоатомные спирты крахмал не дает, так как плохо растворяется в воде.

### Применение крахмала

Крахмал применяется в кондитерском производстве (получение глюкозы и патоки), является сырьем для производства этилового, *n*-бутилового спиртов, ацетона, лимонной кислоты, глицерина и т.д. Он используется в медицине в качестве наполнителей (в мазях и присыпках), как клеящее средство.

### Биологическая роль крахмала

Крахмал – один из продуктов фотосинтеза, главное запасное питательное вещество растений. Остатки глюкозы в

молекулах крахмала соединены достаточно прочно и в то же время под действием ферментов легко могут отщепляться, как только возникает потребность в источнике энергии.

### *Превращение крахмала в организме человека и животных:*



### **Гликоген – животный крахмал**

Гликоген ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> - это эквивалент крахмала, синтезируемый в животном организме, т.е. это тоже резервный полисахарид, молекулы которого построены из большого числа остатков α-глюкозы. Содержится гликоген главным образом в печени и мышцах. По своему строению он очень близок амилопектину. В отличие от амилопектина гликоген содержит большое число остатков α-глюкозы (M<sub>r</sub> от 1 до 15 миллионов), его молекулы более разветвленные и вследствие этого более плотные.

Гликоген – белое аморфное вещество, хорошо растворимое даже в холодной воде, легко гидролизуется под действием кислот и ферментов, образуя в качестве промежуточных веществ декстрины, мальтозу и при полном гидролизе – глюкозу.

Водные растворы гликогена окрашиваются йодом, что используется для качественного обнаружения полисахарида.

### **Целлюлоза, или клетчатка**

Целлюлоза – главная составная часть растительной клетки, синтезируется в растениях (в древесине до 60% целлюлозы).

### Физические свойства

Чистая целлюлоза – белое волокнистое вещество, без вкуса и запаха, нерастворимое в воде и органических растворителях.

### Строение целлюлозы

Молекула целлюлозы это длинные цепи, состоящие из остатков  $\beta$ -глюкозы, которые соединяются за счет образования  $\beta$ -1,4-гликозидных связей:



### Различия в строении и свойствах крахмала и целлюлозы

1. Содержат остатки разных форм циклической глюкозы: крахмал – остатки  $\alpha$ -глюкозы; целлюлоза – остатки  $\beta$ -глюкозы.
2. Содержат разное число структурных звеньев – остатков глюкозы: крахмал – до нескольких тысяч ( $M_r$  – до 1 млн); целлюлоза – до 40 тыс. ( $M_r$  – до 20 млн).
3. Между остатками глюкозы образуются различные связи: в крахмале –  $\alpha$ -1,4- и  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи; в целлюлозе –  $\beta$ -1,4-гликозидные связи.
4. Макромолекулы имеют различную структуру: крахмал – разветвленные и неразветвленные молекулы, компактно свернутые; целлюлоза – только неразветвленные молекулы,

имеют вид нитей, так как форма остатков  $\beta$ -глюкозы исключает спирализацию.

5. Характер межмолекулярных взаимодействий: в крахмале макромолекулы имеют компактную форму, водородные связи между ними почти не образуются; в целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи (в которых участвуют свободные гидроксильные группы), нити объединяются в пучки, пучки – в волокна. Поэтому в воде, спирте, эфире целлюлоза не растворяется и не набухает, как крахмал.

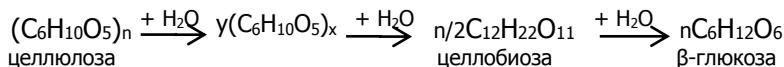
6. Крахмал – продукт питания, так как в организмах человека и животных есть ферменты, расщепляющие  $\alpha$ -1,4- и  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи.

Целлюлоза не является продуктом питания человека и большинства животных, так как в их организмах нет ферментов, расщепляющих более прочные  $\beta$ -1,4-гликозидные связи.

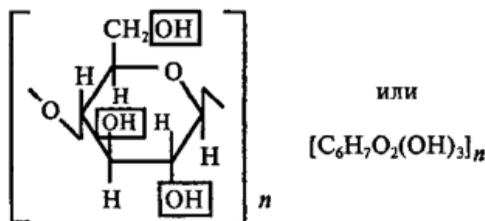
Жвачные животные и кролики способны усваивать целлюлозу при посредстве содержащихся в их организме бактерий.

### Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз. При длительном нагревании с минеральными кислотами или под действием ферментов (у жвачных животных) идет ступенчатый гидролиз целлюлозы:

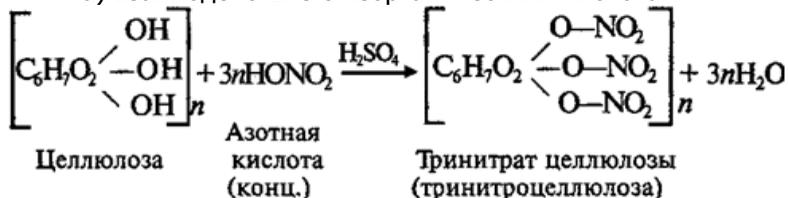


2. Реакции этерификации. Каждое структурное звено целлюлозы содержит три свободных гидроксила, за счет которых целлюлоза может проявлять характерные для многоатомных спиртов свойства:



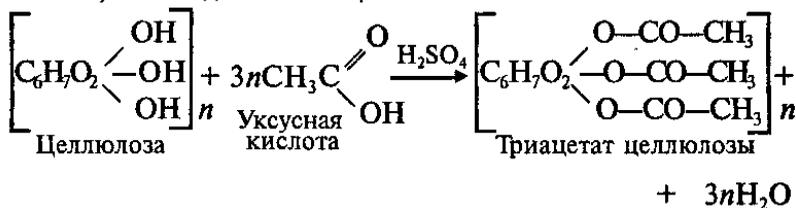
## Органическая химия

а) взаимодействие с неорганическими кислотами:



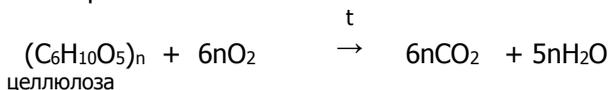
В результате реакции обычно образуется смесь моно-, ди- и тринитратов целлюлозы;

б) взаимодействие с органическими кислотами:

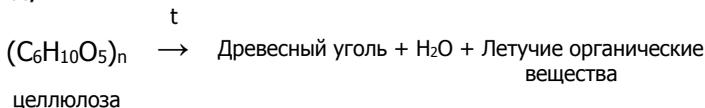


Образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы.

3. Горение – полное окисление:



4. Термическое разложение целлюлозы без доступа воздуха:



### Применение целлюлозы

Являясь составной частью древесины, целлюлоза используется в строительном и столярном деле и как топливо (горение идет с выделением энергии); из древесины получают бумагу и картон, этиловый спирт. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна, конопли) целлюлоза используется для изготовления тканей, нитей; эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, киноплёнок, бездымного пороха, пластмасс, медицинского коллодия, искусственного волокна.

### Вопросы для контроля

1. Что такое полисахариды?
2. Какое строение имеет крахмал? В чем отличие амилозы от амилопектина по химическому строению?
3. Каковы физические и химические свойства крахмала?
4. Что такое гликоген и какова его роль в животных организмах?
5. Какое строение имеет целлюлоза?
6. Каковы физические и химические свойства целлюлозы?

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите уравнения реакций получения моно- и динитрата, моно- и диацетата целлюлозы.
2. Как получить из крахмала глюконат кальция? Напишите схему реакции.
3. Составьте уравнения реакций, протекающих по схеме:
  - а) Крахмал  $\rightarrow$  глюкоза  $\rightarrow$  этанол  $\rightarrow$  оксид углерода (IV)  $\rightarrow$  крахмал
  - б) Целлюлоза  $\rightarrow$  целлобиоза  $\rightarrow$  октаацетат целлобиозы  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$   $\beta$ -глюкоза  $\rightarrow$  масляная кислота  $\rightarrow$  бутират калия  
 $\downarrow$   
 метил- $\beta$ -глюкозид  $\rightarrow$  пентаметил- $\beta$ -глюкоза

## 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К азотсодержащим органическим соединениям, рассматриваемым в настоящем разделе, относятся амины, аминокислоты, белки и нуклеиновые кислоты.

Изучение первого из этих классов – аминов – необходимо для понимания строения и свойств аминокислот, которые являются соединениями со смешанными функциями и проявляют как свойства карбоновых кислот, так и свойства аминов.

Аминокислоты – это «кирпичики», из которых построены молекулы важнейших биополимеров – белков. Многообразие функций, осуществляемых белками в живых организмах, определяется их химической структурой и физико-химическими свойствами, изучаемыми в данном разделе.

Непрерывным компонентом любой живой клетки наряду с белками являются также нуклеиновые кислоты, имеющие важнейшее биологическое значение. С ними тесно связаны деление клеток, биосинтез белка, передача наследственной информации.

### 4.1. Амины: предельные алифатические амины; Анилин

**Амины** – это производные аммиака ( $\text{NH}_3$ ), в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

По числу углеводородных радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле  $\text{NH}_3$ , все амины можно разделить на три группы:

Амины		
Первичные	Вторичные	Третичные
$\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_2$   $\text{R}_3$
$\text{CH}_3-\text{NH}_2$ метиламин	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ метилэтиламин	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$   $\text{C}_2\text{H}_5$ диметилэтиламин

Группа  $-\text{NH}_2$  называется первичной аминогруппой.

## Органическая химия

Существуют амины, которые содержат две, три и более аминогрупп, например:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  1,2-диаминоэтан (этилендиамин).

**Предельные первичные амины  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  ( $n \geq 1$ ).** Ниже представлены некоторые члены гомологического ряда предельных первичных аминов.

## Гомологический ряд предельных аминов

Формула амина	Название амина	
	международное	рациональное
$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	Аминоэтан	Метиламин
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Аминоэтан	Этиламин
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-Аминопропан	<i>n</i> -Пропиламин
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-Аминобутан	<i>n</i> -Бутиламин
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1-Аминопентан	<i>n</i> -Амиламин

**Номенклатура и изомерия**

Международное название первичного амина основывается на названии углеводорода с наиболее длинной углеродной цепью, связанной с атомом азота. К названию углеводорода прибавляют префикс «амино» и цифрой указывают положение аминогруппы.

Рациональное название первичного амина образуют от названия углеводородного радикала, связанного с атомом азота и слова «амин».

Рассмотрим номенклатуру и все виды изомерии на примере аминов с эмпирической формулой  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ :

Изомерия цепи	Изомерия положения функциональной группы	Изомерия между типами аминов
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{1-аминобутан} \\ (\textit{n}\text{-бутиламин}) \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{1-аминобутан} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ диэтиламин (вторичный амин)
$\begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{1-амино-2-метилпропан} \\ (\text{изобутиламин}) \end{array}$	$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \\ \text{2-аминобутан} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{N,N-диметилэтиламин} \\ (\text{третичный амин}) \end{array}$

### Физические свойства

Низшие предельные первичные амины – бесцветные газообразные вещества с запахом аммиака, хорошо растворяются в воде. Амины с большей молекулярной массой – бесцветные жидкости или кристаллические вещества, растворимость их в воде с увеличением молекулярной массы уменьшается.

### Электронное строение аминогруппы

В молекуле аминов атом азота аминогруппы, как и в аммиаке, использует три неспаренных электрона на образование трех ковалентных связей и имеет неподеленную электронную пару  $R : N : H$ . Он может предоставлять эту электронную пару



протону, проявляя основные свойства.

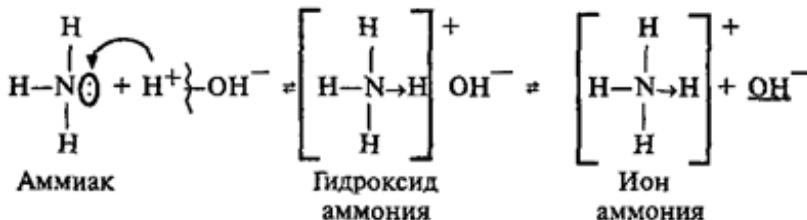
### Химические свойства

По химическим свойствам амины похожи на аммиак.

#### I. Основные свойства

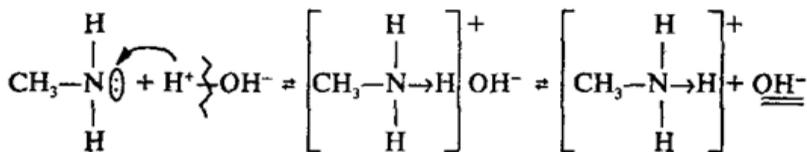
1. Взаимодействие с водой с образованием гидроксидов замещенного аммония.

Вспомним, как взаимодействует с водой аммиак:



Раствор аммиака в воде обладает слабыми щелочными (основными) свойствами.

Причина основных свойств аммиака – наличие у атома азота неподеленной электронной пары, которая участвует в образовании донорно–акцепторной связи с ионом водорода. По этой же причине амины также являются слабыми основаниями.

**Амины – органические основания:**


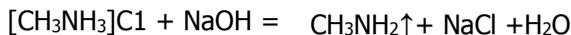
Растворимые амины – более сильные основания, чем аммиак. Основные свойства в ряду  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}$  усиливаются слева направо, так как метильные радикалы, обладающие  $+I$ -эффектом, повышают электронную плотность на атоме азота и способность его неподеленной электронной пары к образованию донорно-акцепторной связи.

2. Взаимодействие с кислотами с образованием солей (реакция нейтрализации).

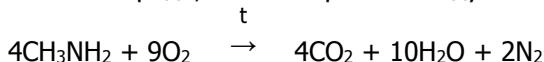
При взаимодействии аминов с кислотами образуются соли замещенного аммония:



Щелочи, как более сильные основания, вытесняют амины из их солей:



**II. Горение аминов.** В отличие от аммиака, который горит только в кислороде, амины горят на воздухе:

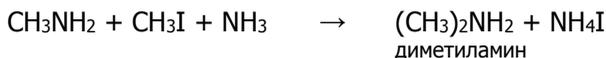

**Способы получения**

1. Алкилирование аммиака галогеналканами



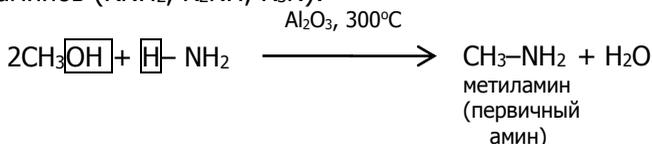
## Органическая химия

Образовавшийся первичный амин может вступать в реакцию с избытком алкилгалогенида и аммиака, в результате чего образуется вторичный амин:



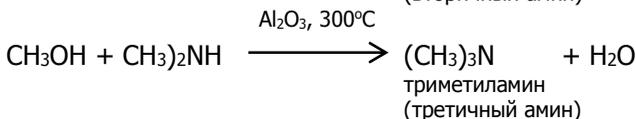
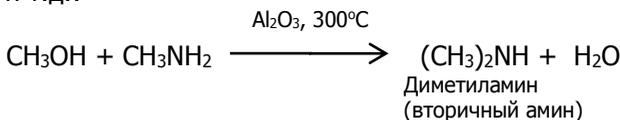
Аналогично могут быть получены третичные амины.

2. Алкилирование аммиака спиртами с образованием алкиламинов ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ):

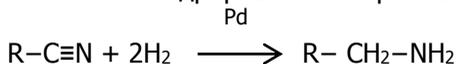


В ходе реакции нуклеофильный реагент – аммиак – взаимодействует за счет неподеленной пары электронов атома азота с атомом углерода, связанным с группой –ОН и имеющим частичный положительный заряд.

Образовавшийся первичный амин может вступать в реакцию со второй молекулой спирта, образуя диалкиламин  $\text{R}_2\text{NH}$  и т.д.:



3. Каталитическое гидрирование нитрилов

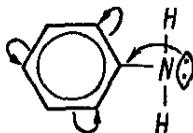

**Анилин**

**Анилин** – простейший представитель первичных ароматических аминов:

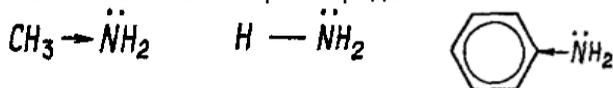


Аминобензол (как производное бензола),  
фениламин (как производное аммиака)

Электронное строение молекулы анилина



Неподеленная электронная пара атома азота притягивается  $\pi$ -электронной системой ядра (эффект сопряжения), поэтому электронная плотность на атоме азота уменьшается, что ведет к ослаблению основных свойств анилина по сравнению с аминами жирного ряда:

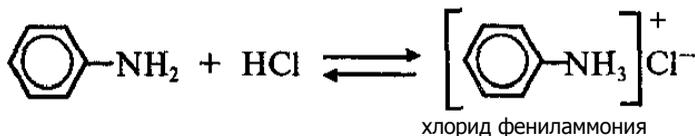


  
 уменьшение основных свойств

В результате сопряжения бензольное ядро в анилине обогащается электронами и легко атакуется электрофилами в *о*- и *п*-положениях .

### Химические свойства

1. Реакции с участием аминогруппы (основные свойства)

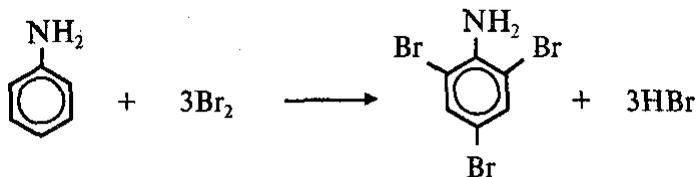


2. Реакции с участием бензольного кольца (реакции электрофильного замещения). Реакции замещения в бензольном кольце осложняются участием в этих реакциях аминогруппы, поэтому ее «защищают» ацилированием.

Аминогруппа как заместитель I рода облегчает реакции замещения в бензольном ядре, при этом заместители становятся в *орто*- и *пара*-положения к аминогруппе.

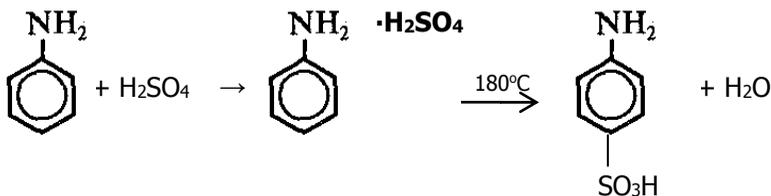
При бромировании в водных растворах анилин образует триброманилин:

## Органическая химия



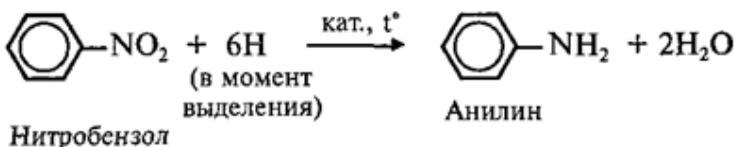
2,4,6-триброманилин

При взаимодействии анилина с серной кислотой образуется сернокислая соль анилина, которая при нагревании перегруппировывается в сульфокислоту:


 л-аминобензолсульфокислота  
(сульфаниловая кислота)

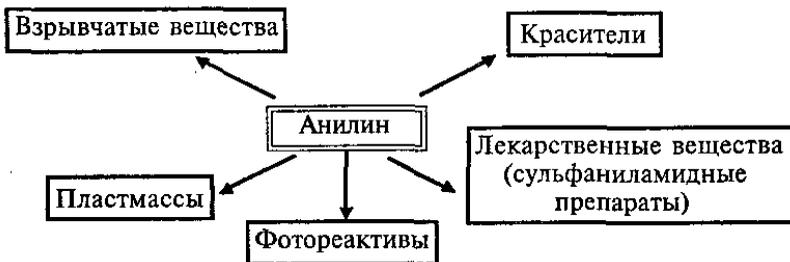
**Получение анилина**

Анилин и другие первичные ароматические амины получают с помощью реакции, открытой русским химиком Н.Н.Зининым (1842 г.). Реакция Зинина – это метод получения ароматических аминов (в том числе анилина) восстановлением нитросоединений:



Это общий, но не единственный способ получения ароматических аминов.

### Применение анилина



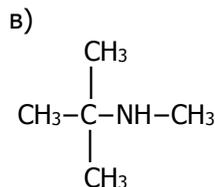
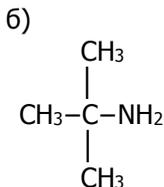
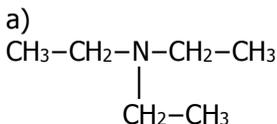
### Вопросы для контроля

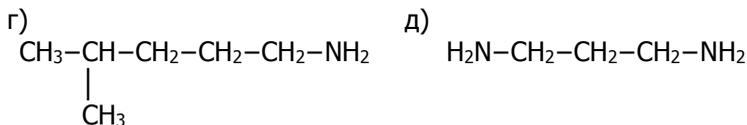
1. Что такое амины?
2. Как можно классифицировать амины?
3. Какие виды изомерии характерны для аминов? Приведите примеры.
4. Как объяснить, что аммиак и низшие амины предельного ряда хорошо растворяются в воде?
5. Как объяснить, что у метиламина более выражены основные свойства, чем у аммиака?
6. В каких реакциях предельные амины проявляют нуклеофильные свойства?
7. Какими способами можно получать предельные амины?
8. В чем сущность взаимного влияния атомов в молекуле анилина? Приведите доказательства.
9. Какой способ получения анилина вы знаете?

### Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих аминов:  
 а) 3-аминопентан; б) 1,5-диаминопентан; в) 2,3-диаминобутан;  
 г) триметиламин; д) 3-амино-4-метилгексан; е) метилпропиламин.

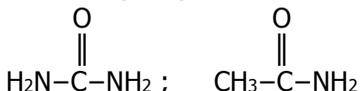
2. Укажите, какие из следующих аминов являются:  
 а) первичными; б) вторичными; в) третичными. Назовите эти амины:



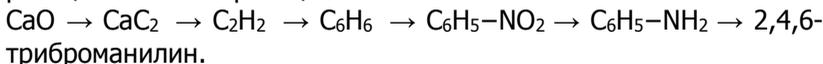


3. Напишите структурные формулы восьми изомерных аминов, имеющих состав  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . Укажите тип этих аминов и назовите их.

4. Укажите, какие из следующих соединений являются аминами:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ ;



5. Составьте уравнения реакций и укажите, какая из этих реакций является реакцией Зинина:



6. С какими из указанных соединений вступает в реакцию этиламин:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ? Напишите уравнения возможных реакций.

7. Как, исходя из метана, получить анилин? Напишите уравнения реакций.

## 4.2. Аминокислоты

**Аминокислоты** – это карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп. Общая формула:  $(\text{NH}_2)_m\text{R}(\text{COOH})_n$ , где  $m$  и  $n$  обычно равны 1 или 2.

Таким образом, аминокислоты являются соединениями со смешанными функциями.

### Биологическая роль

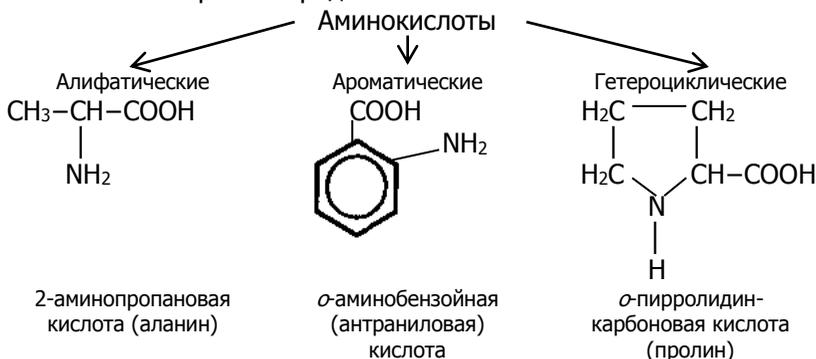
К настоящему времени известно около 200 природных аминокислот, двадцать из них относятся к важнейшим, так как являются основными структурными единицами белков. Как составные части белков аминокислоты участвуют во всех процессах жизнедеятельности.

## Классификация аминокислот

### 1. По числу функциональных групп



### 2. По строению радикала



## Изомерия аминокислот

Для аминокислот характерна структурная изомерия, обусловленная изомерией углеродного скелета, и изомерия положения аминогруппы по отношению к карбоксильной группе, а также пространственная изомерия, связанная с наличием асимметрических углеродных атомов.

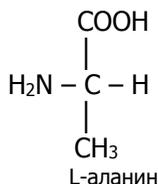
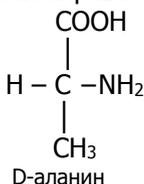
### Изомерия положения аминогруппы



По положению аминогруппы различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и т.д. аминокислоты. Большинство природных аминокислот являются  $\alpha$ -аминокислотами.

### Стереизомерия $\alpha$ -аминокислот

В  $\alpha$ -аминокислотах обе функциональные группы – аминная и карбоксильная – связаны с одним и тем же атомом углерода, этот атом является асимметрическим, поскольку содержит четыре различных заместителя (исключение составляет аминокислота). По положению аминогруппы у асимметрического атома углерода  $\alpha$ -аминокислоты относят к D- или L- ряду. В аминокислотах D-ряда аминогруппа располагается справа от цепи:



Природные  $\alpha$ -аминокислоты, как правило, относятся к L- ряду.

В таблице представлены важнейшие аминокислоты. Аминокислоты делятся на заменимые и незаменимые. Заменимые аминокислоты синтезируются в организме человека, к ним относятся: глицин, аланин, глутаминовая кислота, серин, аспарагиновая кислота, тирозин, цистеин. Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме человека, а поступают с пищей. К ним относятся валин, лизин, фенилаланин.

### Важнейшие $\alpha$ -аминокислоты

Аминокислоты	Номенклатура		
	заместительная	рациональная	тривиальная
<b>Моноаминомонокарбоновые</b>			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аминоэтановая кислота	Аминоуксусная кислота	Глицин (гликокол) (Gly)*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-Аминопропановая кислота	$\alpha$ -Аминопропионовая кислота	Аланин (Ala)*
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Амино-3-гидроксипропановая кислота	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -гидроксипропионовая кислота	Серин (Ser)*

## Органическая химия

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Амино-3-меркаптопропановая кислота	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -меркаптопропионовая кислота	Цистеин (Cys)*
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Амино-3-метилбутановая кислота	$\alpha$ -Амино-изовалериановая кислота	Валин (Val)*
	2-Амино-3-фенилпропановая кислота	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -фенилпропионовая кислота	Фенилаланин (Phe)*
	2-Амино-3-( <i>l</i> -гидроксифенил)пропановая кислота	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -( <i>l</i> -гидроксифенил)пропионовая кислота	Тирозин (Tyr)*
<b>Моноаминодикарбоновые</b>			
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аминобутандиовая кислота	Аминоянтарная кислота	Аспарагиновая кислота (Asp)*
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Аминопентандиовая кислота	$\alpha$ -Аминоглутаровая кислота	Глутаминовая кислота (Glu)*
<b>Диаминомонокарбоновая</b>			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2,6-Диаминогексановая кислота	$\alpha, \epsilon$ -Диаминокапроновая кислота	Лизин (Lys)*

\*Условное трехбуквенное обозначение

### Физические свойства

Аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества с высокой температурой плавления (230-300°C), нелетучие, нерастворимые в углеводородах и эфире, большинство растворимо в воде, многие  $\alpha$ -аминокислоты имеют сладкий вкус.

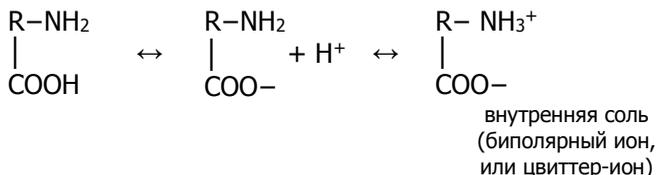
### Химические свойства

#### 1. Кислотно-основные свойства (образование солей).

Молекулы аминокислот содержат противоположные по характеру группы: карбоксильные, обладающие кислотными свойствами, и аминные, проявляющие основные свойства, т.е. являются амфотерными соединениями.

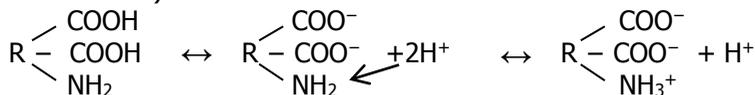
1. Внутримолекулярное взаимодействие карбоксильной и аминогрупп с образованием внутренних солей – бетаинов:

а) моноаминомонокарбоновые кислоты (нейтральные кислоты)



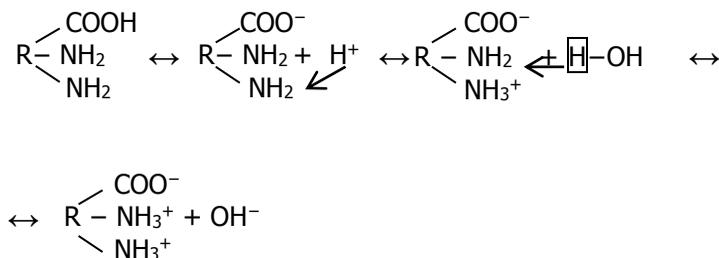
Водные растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (pH ≈ 7);

б) моноаминодикарбоновые кислоты (кислые аминокислоты):



Водные растворы моноаминодикарбоновых кислот имеют pH < 7 (кислая среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток ионов водорода H<sup>+</sup>;

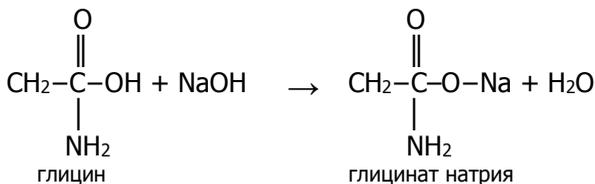
в) диаминомонокарбоновые кислоты (основные аминокислоты)



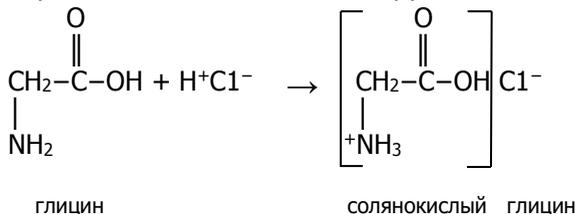
Водные растворы диаминомонокарбоновых кислот имеют pH > 7 (щелочная среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток гидроксид-ионов OH<sup>-</sup>.

2. Взаимодействие с основаниями с образованием солей по карбоксильной группе:

## Органическая химия

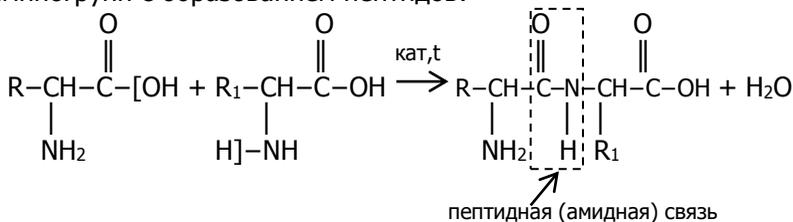


3. Взаимодействие с минеральными кислотами с образованием солей по аминогруппе:

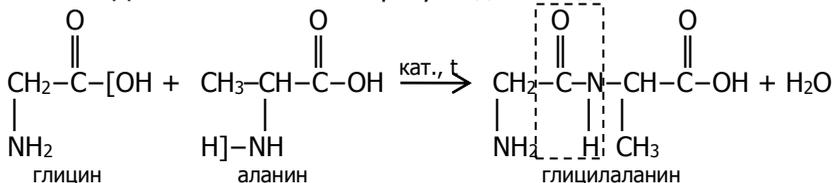


### III. Реакции с участием карбоксильной и аминогрупп.

1. Межмолекулярное взаимодействие карбоксильной и аминогрупп с образованием пептидов:

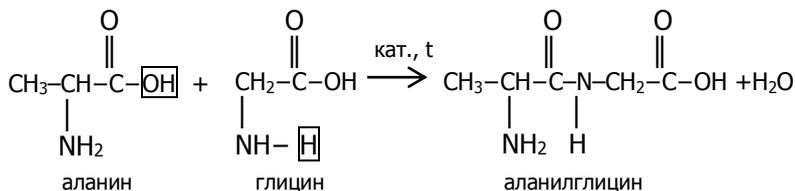


Две аминокислоты образуют дипептид:



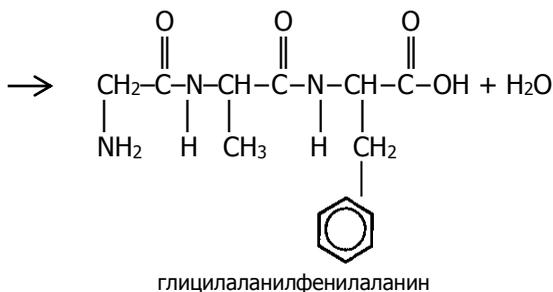
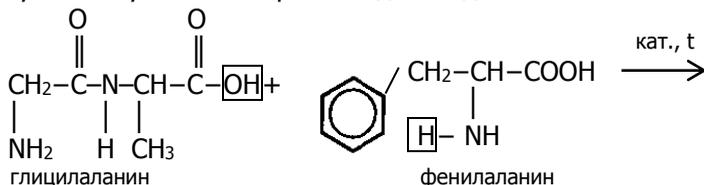
или

## Органическая химия



При составлении названия дипептида сначала называют аминокислоту, карбоксильная группа которой участвует в образовании дипептида. В тривиальном названии этой кислоты последняя буква «н» заменяется буквой «л». Затем прибавляют без изменений тривиальное название аминокислоты, аминогруппа которой участвует в образовании дипептида.

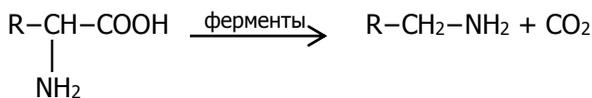
Любой дипептид имеет свободные амино- и карбоксильные группы и поэтому может взаимодействовать еще с одной молекулой аминокислоты, образуя трипептид, таким же путем получаются тетрапептиды и т.д.:



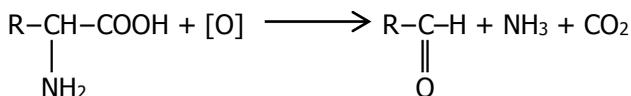
2. Реакции карбоксильной группы. Реакции по карбоксильной группе (образование сложных эфиров, галогенангидридов и т.д.) протекают аналогично реакциям карбоновых кислот, но аминогруппа при этом должна быть защищена ацилированием или солеобразованием.

Декарбокислирование  $\alpha$ -аминокислот при перегонке в присутствии  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или под действием ферментов приводит к образованию аминов:

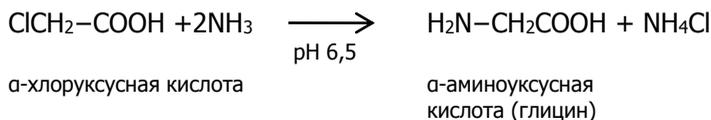
## Органическая химия



3. Реакции аминогруппы. Специфической реакцией α-аминокислот является дезаминирование. Окислительное дезаминирование аминокислот осуществляется при действии на них сильных окислителей, при этом образуются альдегиды:


**Получение α-аминокислот**

1. Действие избытка аммиака на α-галогенкарбоновые кислоты:



2. Присоединение цианида аммония к альдегидам и кетонам:

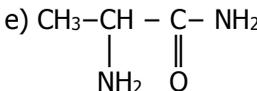
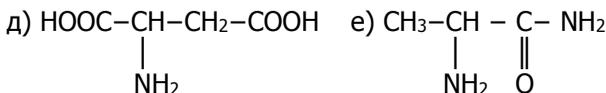
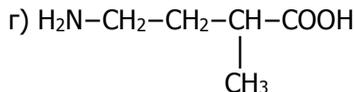
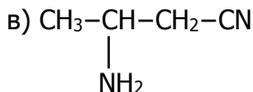
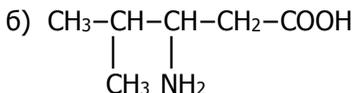
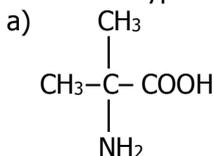

**Вопросы для контроля**

1. Что такое аминокислоты?
2. Как можно классифицировать аминокислоты?
3. Какие виды изомерии возможны для аминокислот?
4. Что такое заменимые и незаменимые аминокислоты?  
Приведите примеры.
5. В каких реакциях проявляются амфотерные свойства аминокислот? Приведите примеры.
6. Как будут действовать на индикатор (лакмус) растворы: аланина, лизина, аспарагиновой кислоты?

7. Что такое пептидная (амидная) связь?
8. Что такое ди-, три-, полипептиды?
9. Какие вещества образуются при декарбоксилировании и дезаминировании α-аминокислот?
10. Какими способами можно получать α-аминокислоты?

### Задания для самостоятельной работы

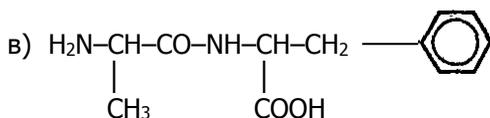
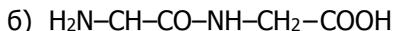
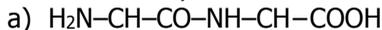
1. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы аминокислот состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$  и назовите их по международной и рациональной номенклатуре.
3. Напишите формулы глицина, серина, валина и глутаминовой кислоты в виде внутренних солей.
4. Напишите уравнения реакций изомаляной кислоты с бромом, а полученного соединения – с избытком аммиака. Назовите продукты этих реакций.
5. Напишите уравнения реакций получения из карбоновых кислот следующих аминокислот: а) 2-амино-3-метилбутановой; б) 2-амино-2-метилбутановой; в) аминокислоты; г) 2-амино-5-метилгексановой.
6. Напишите уравнения реакций получения из карбонильных соединений следующих аминокислот: а) 2-амино-2-метилбутановой; б) 2-амино-3,3-диметилбутановой.
7. Предложите схему синтеза аланина из этилена. Напишите уравнения реакций декарбоксилирования и дезаминирования аланина.

8. Приведите возможные схемы превращения ацетилена в 3-аминопропановую кислоту. Напишите для этой кислоты уравнения реакций: а) с гидроксидом натрия; б) с гидроксидом аммония; в) с серной кислотой; г) с  $PCl_5$ .

9. Назовите следующие дипептиды:



10. Напишите структурные формулы и назовите дипептиды, которые могут быть получены из следующих аминокислот:  
 а) глицина и фенилаланина; б) аланина и валина;  
 в) глицина и валина.
11. Используя в качестве исходного вещества ацетилен, предложите схемы получения: а) глицилглицина; б) глицилаланина.
12. Напишите структурные формулы всех возможных трипептидов, которые могут быть получены из следующих аминокислот: цистеина, аланина, лизина. Назовите трипептиды.

### 4.3. Полипептиды и белки

#### Пептиды

**Пептиды** — это природные или синтетические соединения, молекулы которых построены из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными (амидными) связями  $-C-N-$ .

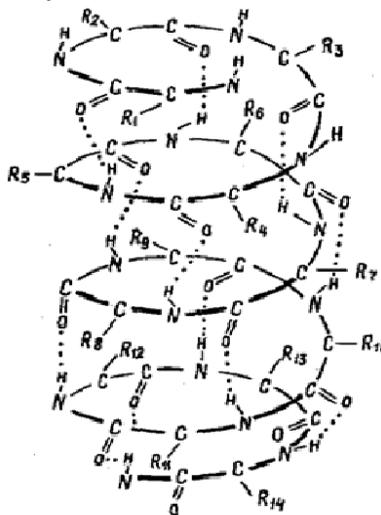
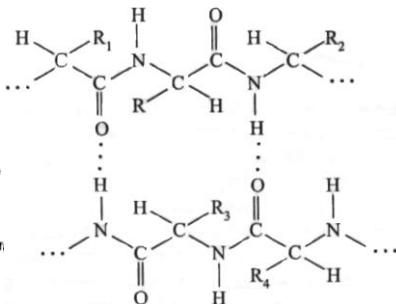


Пептиды могут быть построены из нескольких одинаковых или разных аминокислот, могут содержать остаток другого органического вещества, например углевода.



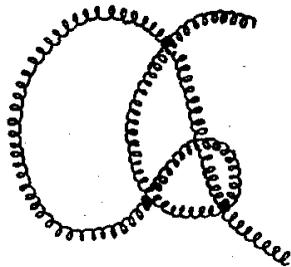


имеющие другой тип вторичной структуры – линейную структуру, в которой отдельные полипептидные цепи расположены параллельно друг другу и связаны межмолекулярными водородными связями ( $\beta$ -структура или структура складчатого листа):

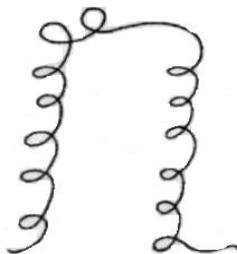

 $\alpha$ -спираль

 $\beta$ -структура

**Третичная структура белка** – это расположение полипептидной цепи в пространстве. Для многих белков третичная структура является последним уровнем структурной организации.

Полипептидные цепи большинства белков могут сворачиваться в клубок, образуя глобулы (I), или располагаться рядом, образуя нитевидные структуры - фибриллы (II):



I



II

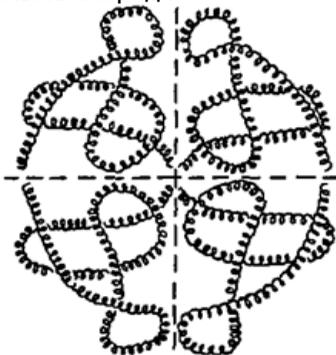
Третичная структура поддерживается за счет гидрофобных взаимодействий, а также водородных, дисульфидных и других связей. Наиболее важны гидрофобные взаимодействия. Белок в водном растворе свертывается таким образом, чтобы его гидрофобные (водоотталкивающие) боковые цепи были внутри молекулы, а гидрофильные (растворимые) – повернуты наружу. В образовании дисульфидных мостиков –S–S– участвуют атомы серы серосодержащих аминокислот (цистеин), солевые мостики  $\text{NH}_3^+\text{COO}^-$  образуются при взаимодействии карбоксильных и аминогрупп (ионная связь), сложноэфирные мостики  $-\text{C}-\text{O}-$  являются результатом



взаимодействия карбоксильных и гидроксильных групп.

У некоторых белков существует также четвертичная структура. Макромолекулы этих белков представляют собой ассоциаты из нескольких полипептидных цепей, которые не связаны друг с другом ковалентными связями. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями: образованием водородных, ионных, гидрофобных и других связей.

Например, **гемоглобин** (белок крови) – это сложный белок, макромолекула которого состоит из четырех полипептидных цепей (глобул), соединенных с четырьмя гемами – небелковыми образованиями, которые и придают крови красный цвет. В каждом гемме содержится один атом двухвалентного железа, который может прочно связывать одну молекулу кислорода. В результате такого связывания образуется оксигемоглобин, одна молекула которого переносит к тканям четыре молекулы кислорода:



Из тканей гемоглобин выносит углекислый газ, молекулы которого присоединяются к аминок группам, содержащимся в полипептидных цепях.

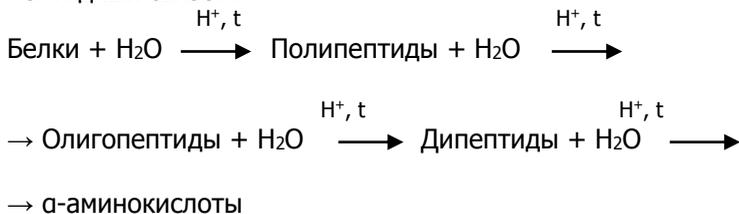
### Физические свойства

Свойства белков так же разнообразны, как и функции, которые они выполняют. Одни белки представляют собой бесцветные твердые аморфные или волокнистые вещества, другие – вязкие жидкости или студни. Все белки нерастворимы в безводном спирте и других органических растворителях. Многие белки растворяются в воде (например, белок яйца) и в разбавленных растворах солей, образуя коллоидные растворы, но есть и нерастворимые белки (например, белки покровных тканей).

### Химические свойства

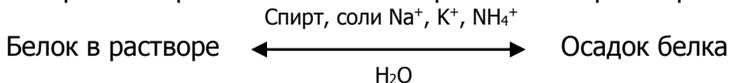
В радикалах аминокислотных остатков белки содержат различные функциональные группы, которые способны вступать во многие реакции. Белки вступают в реакции окисления – восстановления, этерификации, алкилирования, нитрования, галогенирования, могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями (белки амфотерны).

1. Гидролиз белков (щелочной, кислотный, ферментативный) протекает ступенчато с разрушением пептидных связей:



2. Осаждение белков:

а) обратимое осаждение (высаливание) происходит при добавлении к водным растворам белков концентрированных растворов минеральных солей или органических растворителей:

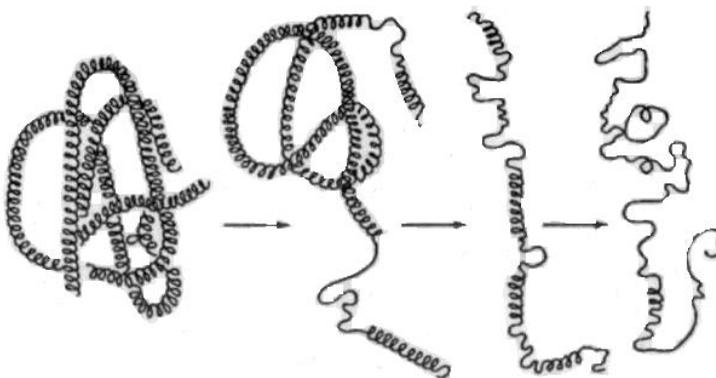


При высаливании белки не изменяют своих свойств и при разбавлении водой вновь переходят в раствор;

б) необратимое осаждение (денатурация) происходит под действием кислот, щелочей, солей щелочных металлов, при нагревании, под действием УФ- и  $\gamma$ -лучей:

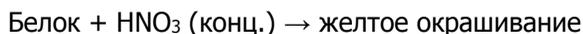


Денатурация – частичное или полное разрушение пространственной структуры белка при сохранении первичной структуры. Денатурация сопровождается полной потерей биологической активности и заметным изменением физико-химических свойств белка. Например, яичный белок альбумин при 60-70°C осаждается из раствора (свертывается), теряя способность растворяться в воде. Схема процесса денатурации белка:

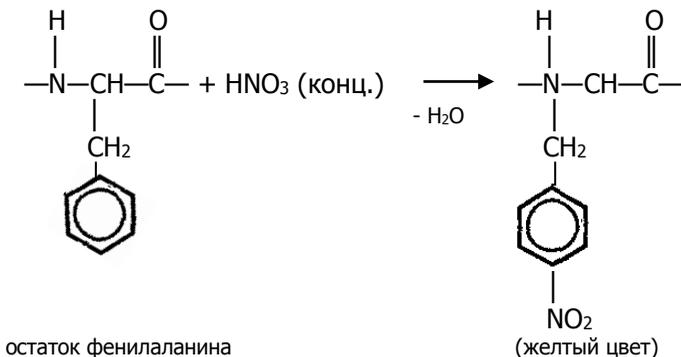


## 2. Цветные (качественные) реакции на белки:

а) ксантопротеиновая реакция (на остатки аминокислот, содержащих бензольные кольца):

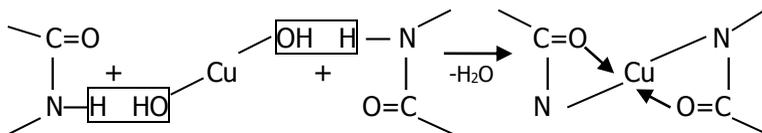


Органическая химия



б) биуретовая реакция (на пептидные связи):

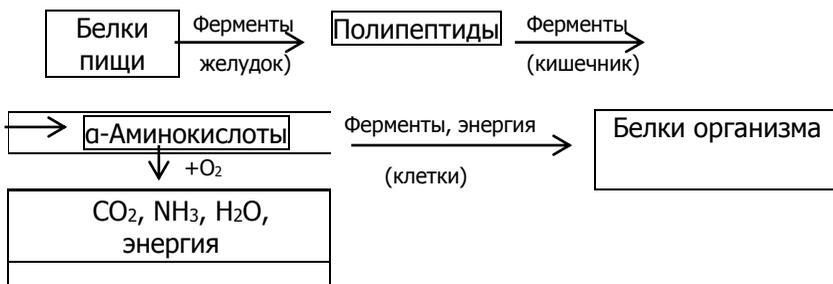
Белок + CuSO<sub>4</sub> (насыщ) + NaOH (конц.) → Ярко-фиолетовое окрашивание



в) цистеиновая реакция (на остатки аминокислот, содержащих серу):

Белок + NaOH + Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> → PbS↓ + ...  
ацетат свинца (II)    черный цвет

**Превращения белков в организме**



Белки являются основой всего живого на Земле и выполняют в организмах многообразные функции.

### Функции белков в организме

Пластическая	Строительный материал клетки	Например, коллаген, мембранные белки
Транспортная	Переносят различные вещества	Например, гемоглобин (перенос $O_2$ и $CO_2$ )
Защитная	Обезвреживают чужеродные вещества	Например, $\gamma$ -глобулин сыворотки крови
Энергетическая	Снабжают организм энергией	При расщеплении 1г белка освобождается 17,6кДж энергии
Каталитическая	Ускоряют протекание химических реакций в организме	Все ферменты по своей химической природе являются белками. Например, рибонуклеаза
Сократительная	Выполняют все виды движений, к которым способны клетки и организмы	Например, миозин (белок мышц)
Регуляторная	Регулируют обменные процессы	Гормоны, например, инсулин (обмен глюкозы)

### Вопросы для контроля

1. Что такое: а) пептиды; б) белки?
2. В чем отличие простых и сложных белков?
3. Что такое первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры белковых молекул? За счет каких связей они существуют?
4. Опишите физические и химические свойства белков.
5. Какие вещества образуются в результате гидролиза белков в организме и на что они расходуются?
6. Что такое денатурация белка? Чем она может быть вызвана?
7. Как доказать наличие белков в пищевых продуктах?
8. Чем можно объяснить амфотерность белковых молекул?
9. Охарактеризуйте биологическую роль белков в процессах жизнедеятельности.

### Задания для самостоятельной работы

1. При гидролизе белка был получен аланин массой 222,5 г. Вычислите массу взятого белка, считая, что он представлял собой полимер глицилаланина.
2. Напишите уравнения химических реакций, свойственных полипептиду, образованному остатками следующих

аминокислот: аспарагиновой кислоты, фенилаланина и цистеина.

#### 4.4. Азотсодержащие гетероциклические соединения

**Гетероциклическими** называются циклические органические соединения, в состав циклов которых, кроме атомов углерода, входят один или несколько атомов других элементов. Эти атомы называются гетероатомами.

Наиболее распространенными являются пяти- и шестичленные гетероциклы, которые содержат атомы азота, кислорода, серы.

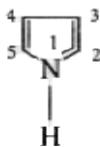
##### Пяти- и шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом



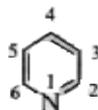
фуран



тиофен



пиррол



пиридин

**Пиррол  $C_4H_5N$  ( или  $C_4H_4NH$ ).** Электронное строение молекулы пиррола:



Цикл пиррола имеет ароматический характер, так как четыре неспаренных электрона атомов углерода и неподеленная пара электронов атома азота образуют единую  $\pi$ -электронную систему.

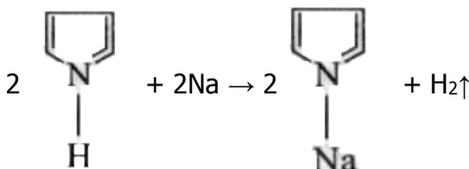
Участие неподеленной пары электронов атома азота в образовании ароматической  $\pi$ -связи объясняет, почему пиррол практически не проявляет основных свойств (сравните с аминами). Наоборот, пиррол может быть донором протона, т. е. проявлять свойства слабой кислоты ( $K_{\text{дис}} = 5,4 \cdot 10^{-15}$ ).

### Физические свойства

Пиррол — бесцветная жидкость с  $t_{\text{кип}} = 131^\circ\text{C}$ , нерастворимая в воде, но растворимая в большинстве органических растворителей.

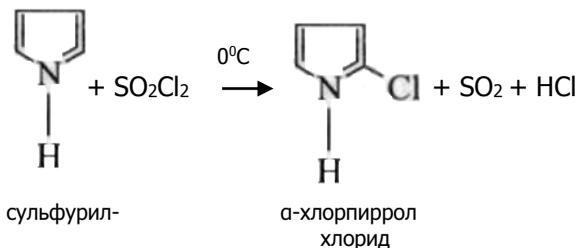
### Химические свойства

I. Кислотные свойства — взаимодействие с активными металлами:

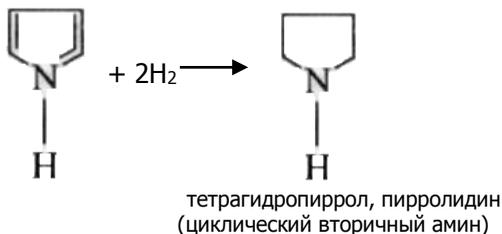


пиррол-натрий

II. Ароматические свойства. Как и в случае ароматических углеводородов, для пиррола характерны реакции электрофильного замещения у  $\alpha$ -углеродных атомов, например:



Как и ароматические углеводороды, пиррол вступает в реакции присоединения, например:

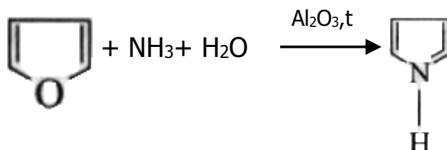


III. Качественная реакция на пиррол. Сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами пиррола в

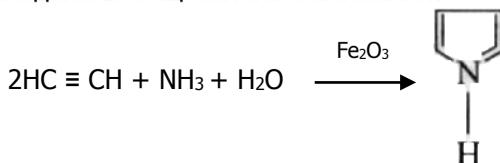
красный цвет. Отсюда и произошло название пиррола (пиррол — «красное масло»).

### Получение

1. Взаимодействие фурана с аммиаком при нагревании в присутствии катализатора:

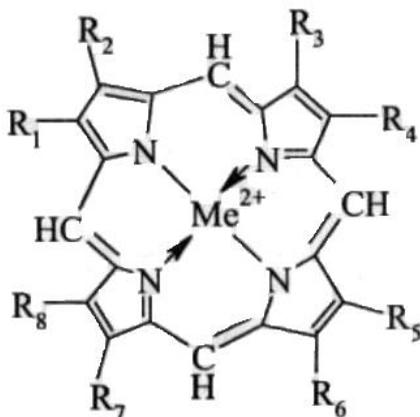


2. Взаимодействие ацетилена с аммиаком:

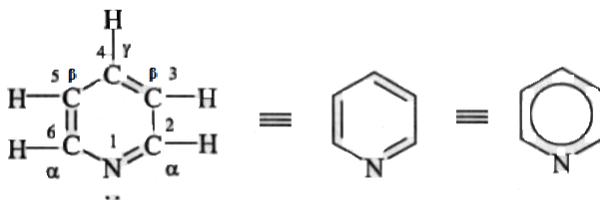


### Биологическая роль

Производные пиррола — биологически важные природные соединения. К ним относятся производные порфина — порфирины. В основе порфиринов лежит система, состоящая из четырех пиррольных ядер. В гемме крови (составляющая гемоглобина) эти ядра связаны атомом железа, в хлорофилле — атомом магния:



**Пиридин C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.** Простейший шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Электронное строение:



По электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы (С и N)  $sp^2$  –гибридизованы. Негибридные электроны всех шести атомов образуют ароматическую  $\pi$ –связь.

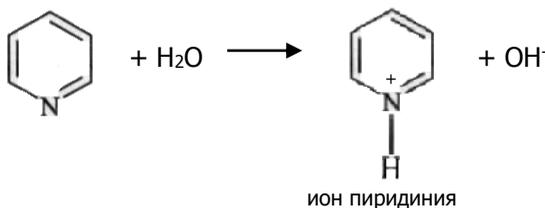
В отличие от пиррола неподеленная пара электронов атома азота в пиридине не участвует в образовании  $\pi$ –системы, поэтому может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи с катионом водорода, т. е. пиридин проявляет основные свойства.

### Физические свойства

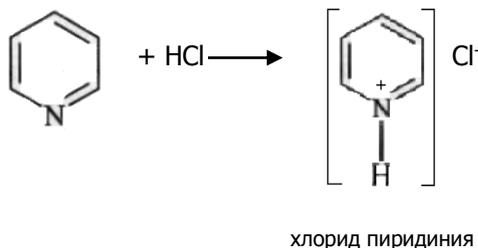
Пиридин — бесцветная жидкость с характерным запахом, неограниченно смешивается с водой,  $t_{\text{кип}} = 115^\circ\text{C}$ .

### Химические свойства

#### I. Основные свойства

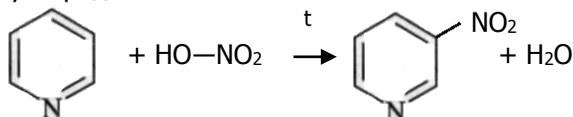


Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет:

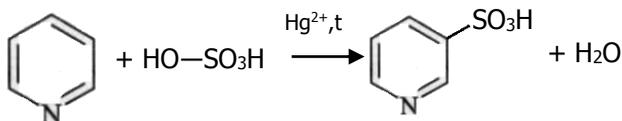


Пиридин и его производные называются пиридиновыми основаниями.

II. Ароматические свойства. 1) Реакции замещения. Атом азота в реакциях замещения в пиридиновом кольце ведет себя как заместитель II рода, увеличивая электронную плотность на  $\beta$ -атомах углерода.

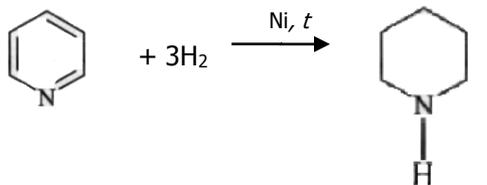


3-нитропиридин



пиридин-3-сульфоукислота

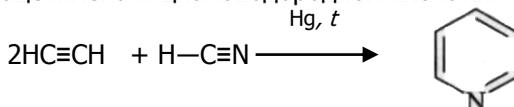
## 2) Реакции присоединения



пиперидин

## Получение

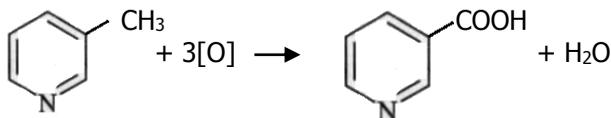
Из ацетилена и циановодородной кислоты:



## Биологическая роль

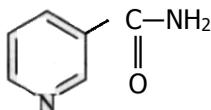
При окислении гомолога пиридина — 3-метилпиридина — образуется пиридин-3-карбоновая кислота:

## Органическая химия

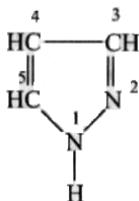


никотиновая кислота

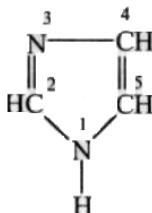
Никотиновая кислота и ее амид – никотинамид –



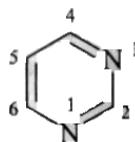
представляют собой две формы витамина PP, который является антипелларгическим средством (пеллагра – заболевание кожи).

**Пяти- и шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами**


пиразол



имидазол



пириmidин

**Имидазол  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$**  — ароматическое соединение, так как содержит в цикле шесть электронов, образующих единую  $\pi$  – систему.

**Физические свойства**

Имидазол — твердое вещество с  $t_{\text{пл}} = 90^\circ\text{C}$ , хорошо растворяется в воде, этаноле.

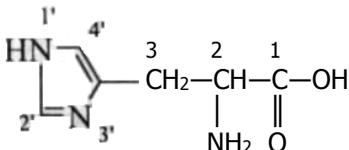
**Химические свойства**

В молекуле имидазола атомы азота обладают разными свойствами. Атом азота, связанный с атомом водорода (N-1), обуславливает выраженные кислотные свойства имидазола — способность образовывать соли щелочных и щелочноземельных металлов. Благодаря атому азота N-3 имидазол является довольно сильным основанием (сильнее пиридина), образующим соли с сильными кислотами. Наличие атомов азота двух типов

## Органическая химия

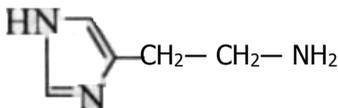
способствует электрофильному замещению (галогенирование, нитрование, сульфирование) в положениях 4 или 5 и нуклеофильному — в положении 2.

Ядро имидазола входит в состав α-аминокислоты — гистидина:



2-амино-3-(4'-имидазолил) пропионовая кислота

При декарбоксилировании гистидина в организме образуется гистамин:



2-(4'-имидазолил) этиламин

Содержится гистамин в организме в связанном виде. Освобождается при воспалительных и аллергических реакциях. Для его связывания используют антигистаминные препараты.

**Пиримидин C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** — бесцветное кристаллическое вещество,  $t_{пл} = 22^\circ\text{C}$ , хорошо растворяется в воде, этаноле. Структурная формула:



Пиримидин также является ароматическим соединением. Наличие пиримидиновых атомов азота обуславливает основные свойства пиримидина (слабее пиридина).

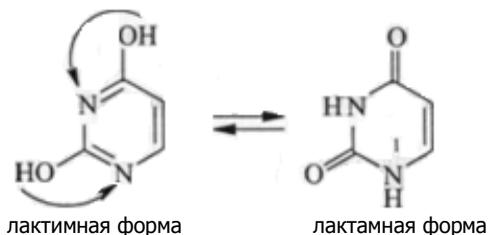
Пиримидин является родоначальником класса пиримидиновых оснований. Остатки трех пиримидиновых оснований — урацила, тимина и цитозина — входят в состав нуклеиновых кислот.

### Строение пиримидиновых оснований

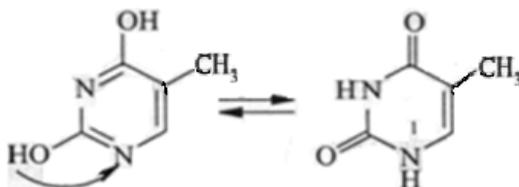
В растворах пиримидиновых оснований происходит миграция протона между атомом кислорода гидроксогруппы и

атомом азота цикла, при этом устанавливается динамическое равновесие между лактимной формой, содержащей OH-группу и лактамной (содержащей оксогруппу C=O) — лактим-лактимная таутомерия. В состав нуклеиновых кислот пиримидиновые основания входят в лактамной форме.

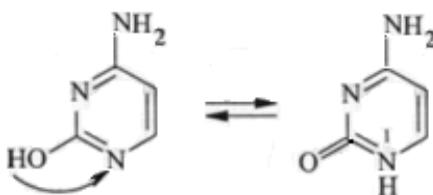
**Урацил** (2,4-дигидроксипиримидин)



**Тимин** (2,4дигидрокси-5-метилпиримидин)



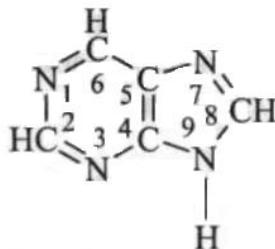
**Цитозин** (4-амино-2-гидроксипиримидин)



### Конденсированные гетероциклические соединения

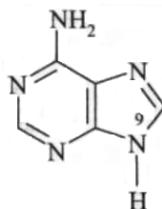
Конденсированными называются соединения, в которых два или несколько циклов имеют общие углеродные атомы.

**Пурин**  $C_5H_4N_4$ . Молекула пурина представляет собой систему из пиримидинового и имидазольного циклов, имеющую два общих углеродных атома:

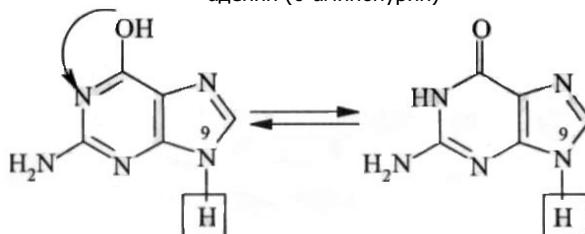


Пурин — кристаллическое вещество с  $t_{пл} = 217^{\circ}\text{C}$ , растворим в воде.

**Пуриновые основания** — это природные производные пурина — аденин и гуанин, которые входят в состав нуклеиновых кислот:



аденин (6-аминопурин)



гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

### Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются гетероциклическими?
2. Атомы каких элементов наиболее часто входят в состав гетероциклов?
3. Назовите пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.
4. Почему пиррольный цикл имеет ароматический характер? В какие реакции, характерные для ароматических соединений, вступает пиррол?
5. Какими свойствами обладает атом азота пиррола?
6. Какие биологически важные природные соединения являются производными пиррола?
7. Какими свойствами обладают атомы азота имидазола?

8. Какие реакции возможны для имидазольного цикла?
9. Какие свойства характерны для пиридинового атома азота? В какие реакции вступает пиридиновое кольцо?
10. Какие гетероциклические азотистые основания и в какой форме входят в состав нуклеиновых кислот?

#### 4.5. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты — это биополимеры, построенные из нуклеотидов (полинуклеотиды).

Нуклеиновые кислоты впервые выделены из клеточных ядер швейцарским химиком Ф. Мишером (1869).

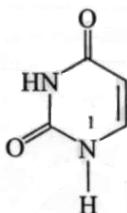
##### Биологическая роль

Нуклеиновые кислоты являются составной частью всех живых клеток. Они хранят и передают генетическую информацию в клетке, а также участвуют в биосинтезе белков.

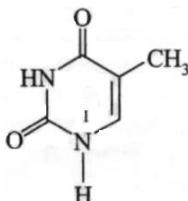
##### Структурные компоненты молекул нуклеиновых кислот

Мономером нуклеиновых кислот является нуклеотид. Каждый нуклеотид состоит из остатков гетероциклического основания, углевода и фосфорной кислоты.

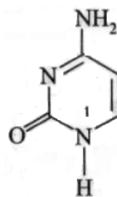
**Гетероциклические основания** представляют собой производные пиримидина или пурина. В большинстве случаев нуклеиновые кислоты содержат пиримидиновые (урацил, тимин, цитозин) и пуриновые (аденин и гуанин) основания. В состав нуклеиновых кислот пиримидиновые основания и гуанин входят в лактамной форме:



урацил

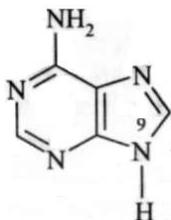


тимин

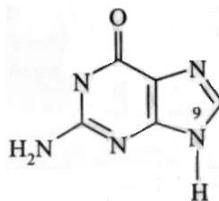


цитозин

## Органическая химия

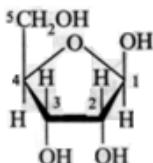
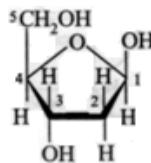


аденин

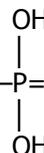


гуанин

В нуклеиновых кислотах гетероциклические азотистые основания связаны с молекулами моносахаридов D-рибозой и 2-дезоксид-рибозой:


 $\beta$ -D-рибоза

 2-дезоксид-  $\beta$ -D-рибоза

Третий компонент — ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{HO}-\text{P}=\text{O}$ );



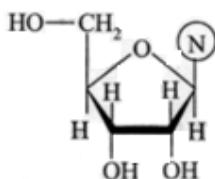
благодаря остаткам этой кислоты нуклеиновые кислоты являются многоосновными.

### Строение нуклеозидов и нуклеотидов

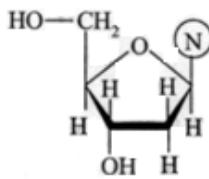
Соединения, которые образуются при взаимодействии гетероциклических оснований с пентозами — рибозой и дезоксирибозой — называются нуклеозидами.

Нуклеозиды являются N-гликозидами ( $\beta$ -N-фуранозиды) гетероциклических оснований. В них осуществляется ( $\beta$ -гликозидная связь C—N между первым атомом углерода моносахарида и соответствующим атомом азота гетероцикла. Пиримидиновые основания соединяются с углеводом своими N-1, а пуриновые— N-9 атомами азота:

## Органическая химия

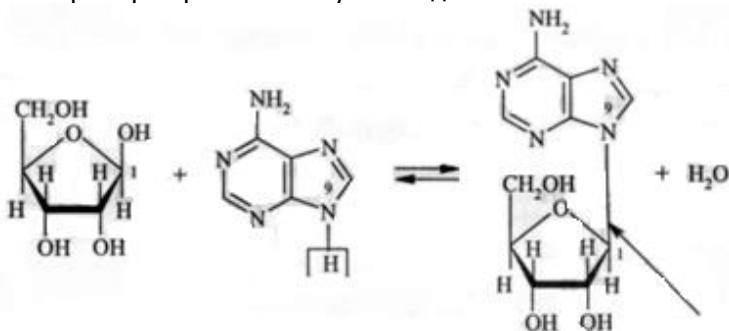


рибонуклеозид



дезоксирибонуклеозид

Пример образования нуклеозида:

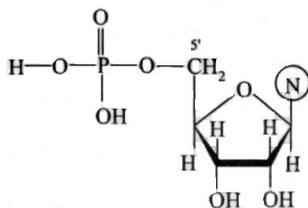


рибоза

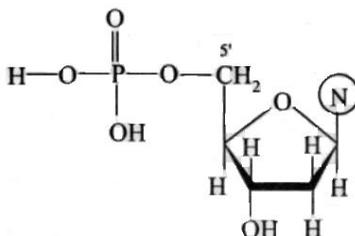
аденин (А)

 аденозин β-гликозидная  
связь

Ортофосфорная кислота, взаимодействуя с нуклеозидом, образует сложноэфирные связи со спиртовыми группами рибозы или дезоксирибозы (в положениях 3' и 5'). Сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты — нуклеозидфосфаты — называются нуклеотидами:



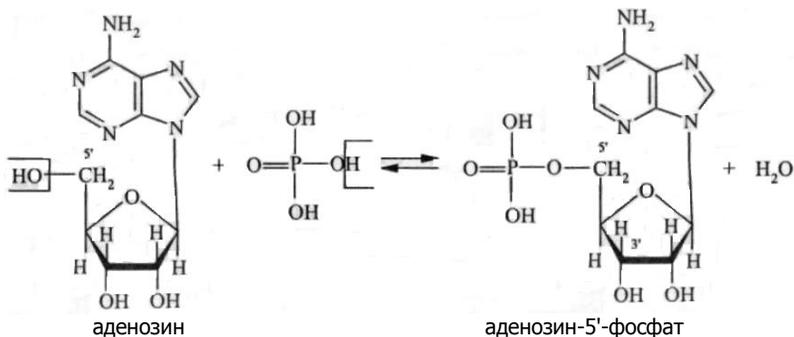
рибонуклеотид



дезоксирибонуклеотид

Рассмотрим образование нуклеотида на примере:

## Органическая химия

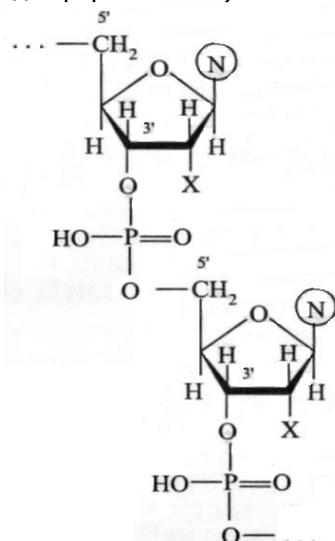


Названия нуклеотидов производятся от названия гетероциклического основания, входящего в его состав, с добавлением слова «кислота» (адениловая кислота). В современной номенклатуре нуклеотиды называют нуклеозидфосфатами с указанием положения фосфатной группы. Например, аденозин-5'-фосфат, аденозин-3'-фосфат. Ниже приводятся названия наиболее важных нуклеозидов и нуклеотидов.

Основание	Остаток углевода	Название нуклеозид	Название нуклеотида	
			как кислоты	как сложного эфира
Аденин	Рибоза	Аденозин	Адениловая кислота	Аденозин-фосфат
	Дезоксирибоза	Дезоксиаденозин	Дезоксиадениловая кислота	Дезоксиаденозинфосфат
Гуанин	Рибоза	Гуанозин	Гуаниловая кислота	Гуанозинфосфат
	Дезоксирибоза	Дезоксигуанозин	Дезоксигуаниловая кислота	Дезоксигуанозинфосфат
Цитозин	Рибоза	Цитидин	Цитидиловая кислота	Цитидин фосфат
	Дезоксирибоза	Дезоксицитидин	Дезоксицитидиловая кислота	Дезоксцитидинфосфат
Тимин	Дезоксирибоза	Тимидин	Тимидиловая кислота	Тимидинфосфат
Урацил	Рибоза	Уридин	Уридиловая кислота	Уридинфосфат

## Органическая химия

В молекулах нуклеиновых кислот нуклеотиды связываются друг с другом с помощью 3'-5'-фосфатной связи С—О—P—О—С (фосфодиэфирная связь):



Молекулярная масса нуклеиновых кислот находится в пределах от нескольких тысяч до нескольких миллиардов, что соответствует числу нуклеотидов от 10 до  $10^6$ .

В зависимости от природы углеводного остатка нуклеиновые кислоты подразделяют на дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК):

	Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)	Рибонуклеиновые кислоты (РНК)
Различия в строении	Содержат остатки дезоксирибозы	Содержат остатки рибозы
	Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, Т	Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, У
	Как правило, представляют собой двухцепочечные молекулы	В большинстве случаев одноцепочечные молекулы
Роль в живых организмах	Хранят и передают генетическую информацию	Копируют генетическую информацию; переносят ее к месту синтеза белка, участвуют в процессе синтеза белка

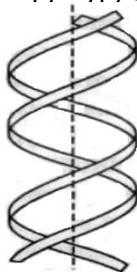
Нуклеиновые кислоты, как и белки, обладают первичной структурой и пространственной (вторичной, третичной).

**Первичная структура** нуклеиновых кислот — это последовательность расположения остатков нуклеотидов.

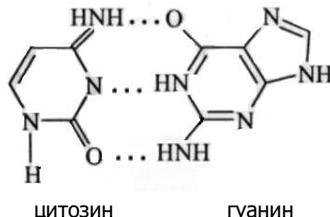
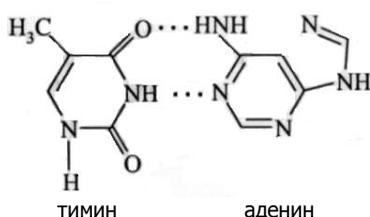
**Вторичная структура** нуклеиновых кислот представляет собой пространственное расположение макромолекул, которое определяется внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействием посредством водородных связей.

Существуют одноцепочечные нуклеиновые кислоты и двухцепочечные, которые образуются из двух полинуклеотидных цепей, стабилизированных водородными связями.

**Вторичная структура ДНК.** Как показали английские ученые Д. Уотсон и Ф. Крик (1953) двухцепочечные молекулы ДНК образуют в пространстве структуру двойной спирали



Две полидезоксирибонуклеотидные цепи соединены друг с другом с помощью водородных связей между пиримидиновыми и пуриновыми основаниями и образуют спираль вокруг общей оси. Спираль образована полиэфиром фосфорной кислоты и дезоксирибозы, а гетероциклические основания находятся внутри спирали. Цепи двойной спирали антипараллельны и комплементарны, т. е. образование водородных связей происходит только между определенными парами оснований, которые называются комплементарными парами. Такими парами являются цитозин — гуанин (Ц≡Г) и аденин — тимин (А=Т):



Двухцепочечная спираль ДНК в пространстве укладывается в еще более сложную кольцевую форму, или суперспираль.

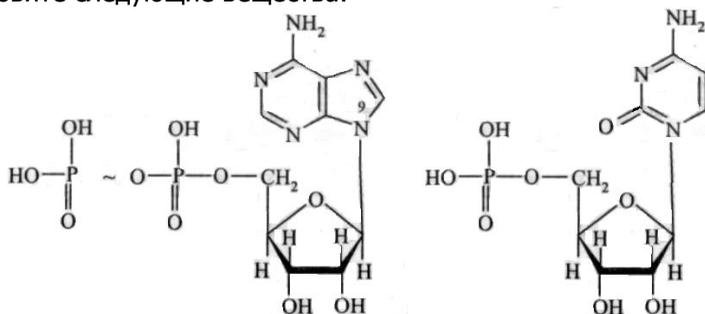
**Вторичная структура РНК.** Большинство РНК существуют в одноцепочечной форме, цепь РНК может принимать различные пространственные формы, в том числе спиралевидные. Спираль образуется в результате комплементарности оснований аденин — урацил и гуанин — цитозин. Вторичная структура укладывается в компактную третичную структуру.

### Вопросы для контроля

1. Что такое нуклеиновые кислоты?
2. Каковы структурные компоненты нуклеиновых кислот?
3. Какие гетероциклические основания и углеводы образуют молекулы нуклеиновых кислот?
4. Что такое нуклеозиды? Какой тип связи осуществляется в нуклеозиде?
5. Что такое нуклеотиды? Какой тип связи существует в нуклеотидах?
6. Каков характер связи между нуклеотидами?
7. В чем отличие ДНК и РНК по химическому составу и строению?
8. Что такое первичная и вторичная структуры нуклеиновых кислот?
9. Какова структура молекулы: а) ДНК; б) РНК?
10. Что такое комплементарные пары азотистых оснований? Какие комплементарные пары в ДНК и в РНК?

### Задания для самостоятельной работы

1. Назовите следующие вещества:



2. Какие вещества образуются при гидролизе РНК?

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) тимина с дезоксирибозой; б) урацила с рибозой и ортофосфорной кислотой; в) гуанина с рибозой. Назовите образовавшиеся нуклеозиды и нуклеотид.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.С. Егоров, В.А. Попков, Н.М. Иванченко Основы химии для иностранных учащихся подготовительных факультетов (отделений). – М.: Высш. шк., 2005.- 551 с.: ил.
2. В.Н. Доронькин, А.Г. Бережная, Т.В. Сажнева, В.А. Февралева Органическая химия. Подготовка к ЕГЭ. 10-11 классы. Задания и решения. Тренировочная тетрадь/ Под ред. В.Н.Доронькина.- Ростов н/Д: Легион, 2013.
3. А.С. Егоров, В.Д. Дионисьев и др. Химия. Пособие-репетитор. Ростов-на-Дону. Издательство «Феникс», 1997. 736 с.