

Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ОСНОВЫ БИОХИМИИ**

Часть 1

**Тамбов
◆Издательство ГОУ ВПО ТГТУ◆
2010**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

Н.А. АБАКУМОВА, Н.Н. БЫКОВА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ОСНОВЫ БИОХИМИИ

Часть 1

Утверждено Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов 1, 2 и 3 курсов
специальностей 240902, 240401, 240802, 260601
всех форм обучения



Тамбов
Издательство ГОУ ВПО ТГТУ
2010

УДК 547(075)
ББК Г2я73
А132

Рецензенты:
Профессор кафедры органической и биологической химии
ТГУ им Г.Р. Державина
А.И. Панасенко

Доцент кафедры ПЗОС, кандидат химических наук ГОУ ВПО ТГТУ
Г.Б. Володина

Абакумова, Н.А.

А132 Органическая химия и основы биохимии : учебное пособие /
Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ,
2010. – Ч. 1. – 112 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0922-7.

Систематизирован материал по классификации органических реакций и видам изомерии органических веществ, а также приведён подробный обзор основных классов кислородсодержащих органических соединений.

Достаточно полно рассмотрены строение и свойства важнейших биологически активных веществ: белков, углеводов, липидов, ферментов, гормонов, витаминов. Кратко указаны их биологические функции в организме и механизм их действия.

Предназначено для студентов 1, 2 и 3 курсов специальностей 240902, 240401, 240802, 260601 всех форм обучения.

УДК 547(075)
ББК Г2я73

ISBN 978-5-8265-0922-7

© Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический
университет» (ГОУ ВПО ТГТУ), 2010

Учебное издание

АБАКУМОВА Нина Алексеевна,
БЫКОВА Наталья Николаевна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ОСНОВЫ БИОХИМИИ

Ча с т ь 1

Учебное пособие

Редактор Л.В. Комбарова
Инженер по компьютерному макетированию И.В. Евсева

Подписано в печать 27.05.2010
Формат 60×84/16. 6,51 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 315

Издательско-полиграфический центр ГОУ ВПО ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие (в двух частях) составлено в соответствии со стандартом и учебной программой по органической химии, основам биохимии и химии биологически активных веществ для специальностей 240902 (СПБ), 240401 (СХТ), 240802 (СХП), 260601 (СМП), изучающих органическую химию и биохимию.

Оно может быть использовано студентами других специальностей, желающих самостоятельно и углубленно изучить данный предмет.

В предложенном учебном пособии систематически и очень подробно изложен теоретический материал по классификации органических реакций и видам изомерии, а также по монофункциональным кислородсодержащим органическим соединениям.

Как правило, студенты с трудом усваивают разделы программы, посвящённые биологически активным веществам как по причине малого количества времени, отведённого на изучение курса, так и по тому, что это очень сложные и разнообразные по свойствам соединения по сравнению с монофункциональными. Поэтому как первая ступень к их изучению предлагается знакомство с гетерофункциональными соединениями, а затем в доступной форме изложен достаточно трудный для усвоения материал о структуре и свойствах основных представителей биологически активных веществ: углеводов, белков, липидов, гормонов, ферментов, витаминов. Для некоторых классов этих соединений приведены механизмы их действия.

Полученные при изучении этого учебного пособия теоретические представления позволят освоить такие новые перспективные и быстроразвивающиеся научные направления, как молекулярная биология, генетическая инженерия, биотехнология, экологическая биохимия.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1.1. ТИПЫ РЕАГЕНТОВ

Радикалы (свободные радикалы) – частицы с нечётным числом электронов (наличием неспаренного электрона). Они очень реакционноспособны и атакуют молекулы с высокой электронной плотностью. Основой их реакционной способности является тенденция к спариванию электрона, возникает новая электронная пара и, как правило, ковалентная связь. Атомы Н и \cdot , $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{--CH}_2\cdot$ – радикалы.

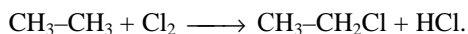
Электрофильные реагенты – частицы с дефицитом электронов. Электрофильные реагенты имеют, по крайней мере, одну св \cdot орбиталь или центры с пониженной электронной плотностью. Вакантная орбиталь иногда несёт положительный заряд. Эти реагенты атакуют места с высокой электронной плотностью или отрицательно заряженные. Типичные примеры электрофилов: H^+ , H_3O^+ , Br^+ , AlCl_3 , BF_3 , SO_3 , TiCl_4 , SnCl_4 – соединения с незаполненными оболочками; окислители: O_3 , ROOR , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Нуклеофильные реагенты – это частицы, имеющие хотя бы одну несвязанную электронную пару или содержащие центры с повышенной электронной плотностью. Иногда эти частицы несут отрицательный заряд. Нуклеофилы атакуют места с низкой электронной плотностью или положительно заряженные. К нуклеофильным реагентам относятся отрицательные ионы: OH^- , I^- , Cl^- , Br^- , RO^- , NC^- , карбанионы; амины, NH_3 , фосфины и другие соединения со свободными электронными парами; олефины, ароматические углеводороды.

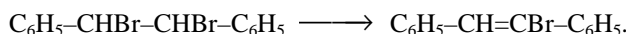
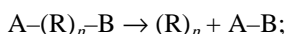
1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ

Классификация по конечному результату реакции включает четыре типа реакций:

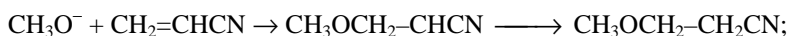
1. Реакции замещения (обмена), при которых один или несколько атомов или групп атомов в молекуле замещаются на один или несколько иных атомов или групп атомов. Например,

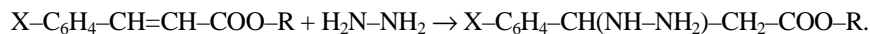


2. Реакции элиминирования или фрагментации (отщепления или расщепления), при которых происходит расщепление тех или иных связей в молекуле с образованием новых устойчивых молекул, стабильных или нестабильных частиц, например, ненасыщенных соединений, циклов, радикалов, бирадикалов и др.

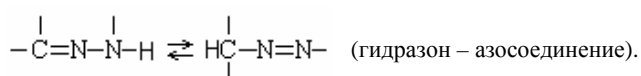
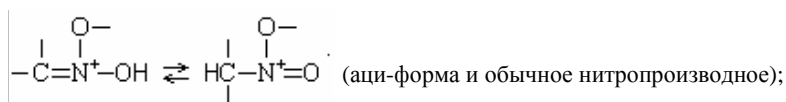
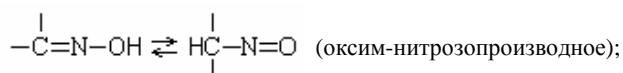
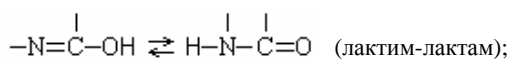
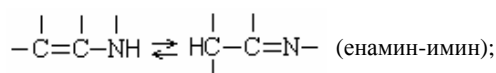
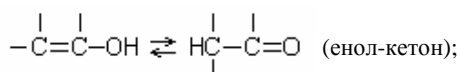
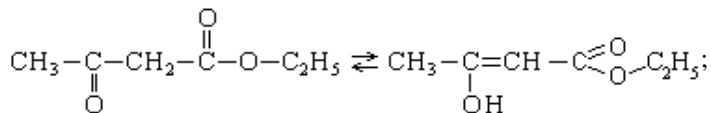
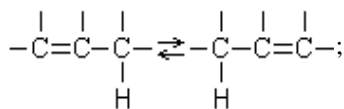
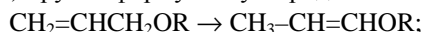


3. Реакции присоединения (внедрения) включают разрыв π - или σ -связей в молекулах с присоединением по месту разрыва других молекул или частиц, например, присоединение по кратным связям или внедрение CH_2 - группы при действии карбена ($:\text{CH}_2$, $:\text{CX}_2$, $:\text{CCl}_2$):





4. Перегруппировки – реакции, сопровождающиеся изменением порядка связывания в молекуле. В частном случае перегруппировок (таутомерия, изомеризация) брутто-формула и углеродный скелет сохраняются без изменения.

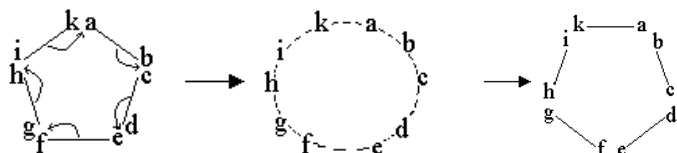


Реакции классифицируются по характеру перестройки связей в процессе реакции:

1. Гетеролитические (ионные) реакции, при которых разрыв связей в молекулах, участвующих в процессе, проходит без разъединения осуществляющей ковалентную связь электронной пары. Таким образом, эта пара остаётся при одном из атомов и в предельном случае возникают ионы: $A : \rightarrow B (A^+ :B^-)$ – если B существенно более электроотрицательный элемент, чем A.

2. Гомолитические (радикальные) реакции, при которых разрыв связей в молекулах, участвующих в процессе, происходит с разъединением пары электронов, осуществляющих ковалентную связь $A \cdot B \cdot$. Каждая из образовавшихся частиц имеет разрозненный «неспаренный» электрон, но не несёт электрического заряда – это *радикалы*.

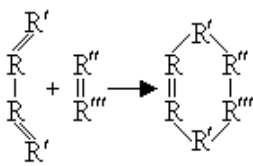
3. Перициклические реакции, при которых перераспределение связей проходит без возникновения ионов или радикалов. Перестройка системы орбиталей осуществляется в едином многоцентровом циклическом переходном состоянии:



По характеру образующихся продуктов перициклические реакции чаще всего относятся к реакциям присоединения, элиминирования и перегруппировки.

Проходят перициклические реакции чаще всего как термические (под влиянием нагревания) или фотохимические.

4. Реакции с синхронным механизмом. Синхронный механизм предполагает существование циклического активированного состояния, в котором частичное освобождение электронных пар или неспаренных электронов при исчезновении разрывающихся связей компенсируется начавшимся образованием возникающих связей. В процессе активации не наблюдается существенной локализации ни зарядов, ни неспаренных электронов. Деление реагирующих веществ на нуклеофил и электрофил затруднительно, так как каждый реагент участвует в реакции одновременно за счёт двух реакционных центров противоположного характера. Циклический перенос электронов, без промежуточной концентрации заряда или неспаренного электрона, энергетически выгоден.



5. Реакции полимеризации – это реакции образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных (мономеров). Образующиеся полимеры имеют тот же элементарный состав, что и исходные мономеры. Полимеризация может быть *цепной* или *ступенчатой*.

Механизм цепной полимеризации аналогичен механизму реакций, получивших общее название цепных, теория которых была разработана академиком Н.Н. Семёновым.

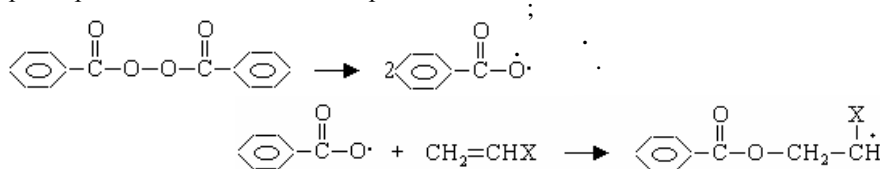
Цепная полимеризация состоит из трёх основных этапов: 1) начало роста цепи (возникновение активных центров); 2) рост цепи; 3) обрыв цепи.

Чтобы начался рост цепи, надо активировать молекулы мономеров. Для этого пользуются инициаторами или катализаторами.

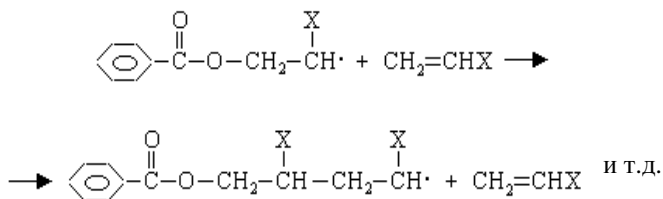
Некоторые мономеры (например, стирол $\begin{array}{c} \text{HC} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{--CH=CH}_2$) полимеризуются под действием повышенной температуры, инициирование происходит в результате термического распада мономера на радикалы. Скорость термического инициирования меньше скорости инициирования в присутствии инициатора.

В качестве инициаторов используют нестойкие химические вещества (главным образом перекисного характера), способные распадаться с образованием свободных радикалов. Образовавшийся свободный радикал взаимодействует с непредельным мономером, разрывается двойная связь и образуется новый свободный радикал с неспаренным электроном:

инициатор – перекись бензоила два радикала



Далее идёт рост цепи:



К растущей цепи присоединяется множество молекул мономера – образуется *макрорадикал* (при каждом присоединении один электрон двойной связи образует пару с электроном свободного радикала (ковалентная связь), а второй электрон остаётся неспаренным и может снова присоединиться к двойной связи молекулы мономера).

При столкновении макрорадикала с другим свободным радикалом или с молекулой растворителя происходит обрыв реакционной цепи и образовавшаяся макромолекула полимера теряет способность участвовать в дальнейшей реакции. Остаток инициатора входит в состав полимера в виде концевой группы цепи. Инициатор целиком расходуется на образование макромолекулы полимера.

Если полимеризация ведётся в присутствии катализаторов (AlCl₃, BF₃), то образование активных центров происходит путём присоединения катализатора к непредельному мономеру – получается неустойчивый *комплексный ион*.

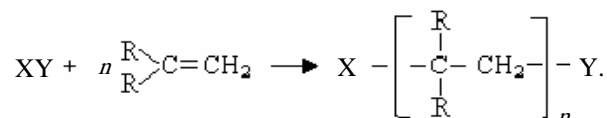
Комплексный ион, как и свободный радикал, присоединяет молекулы мономера с образованием *макроиона*. Но в отличие от радикальной полимеризации обрыв реакционной цепи происходит с отщеплением катализатора. Катализатор не расходуется на образование макромолекулы полимера. Цепная полимеризация протекает с большой скоростью. Полимеризация под влиянием ионных катализаторов называется *ионной каталитической полимеризацией* в отличие от *радикальной полимеризации*, протекающей под действием свободных радикалов.

Скорость полимеризации зависит от температуры, давления, количества инициатора или химической природы катализатора.

Молекулярный вес полимера будет тем больше, чем больше скорость роста цепи и меньше скорость её обрыва, т.е. чем длиннее цепь образующейся макромолекулы.

Реакция теломеризации – это радикальная полимеризация непредельных соединений в присутствии предельных галоидпроизводных углеводородов или других насыщенных соединений – *телогенов*. Телогены обрывают реакционную цепь, присоединяясь к макромолекуле полимера с двух её концов.

Например, телоген XY, реакция теломеризации изображается схемой:

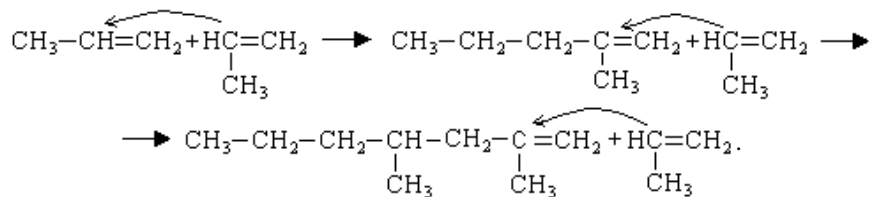


При теломеризации образуются сравнительно низкомолекулярные соединения. С ее помощью можно достаточно легко получать высшие бифункциональные соединения (гликоли, дикарбоновые кислоты, аминокислоты, оксикислоты и др.), получение которых другими путями затруднено.

Ступенчатая полимеризация протекает с постепенным, ступенчатым ростом молекулярного веса. Присоединение каждой следующей молекулы мономера происходит с образованием промежуточных соединений, которые могут быть выделены.

Механизм ступенчатой полимеризации этиленовых углеводородов заключается в перемещении атома водорода и образовании промежуточных соединений с двойной связью на конце растущей цепи:

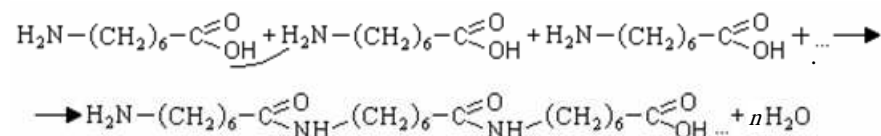
б. Реакция поликонденсации (отличающаяся от полимеризации, происходящей без выделения низкомолекулярных



соединений) состоит во взаимодействии функциональных групп мономеров и сопровождается выделением каких-либо веществ, например, H_2O , NH_3 , HCl – носит ступенчатый характер. Рост цепи идёт постепенно. Сначала реагируют друг с другом две молекулы исходного вещества, затем образовавшееся соединение взаимодействует с третьей молекулой исходного вещества, с четвёртой и т.д.

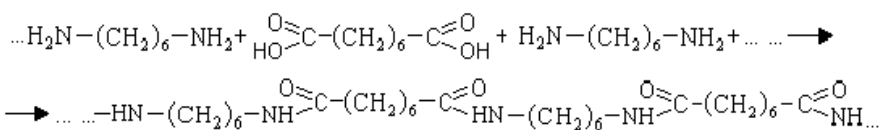
Полимеры могут образоваться только в том случае, если реагирующие молекулы имеют не менее двух функциональных групп. Соединения с тремя и более функциональными группами образуют пространственные полимеры.

Реакции поликонденсации подразделяются на *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию*. Гомополиконденсация, – если участвуют однородные молекулы, например, поликонденсация ω -аминоэнантовой кислоты:



Если участвуют два или несколько разнородных соединений, молекулы которых имеют по две или более одинаковых функциональных групп, то это реакция гетерополиконденсации. Например, диамины с дикарбоновыми кислотами.

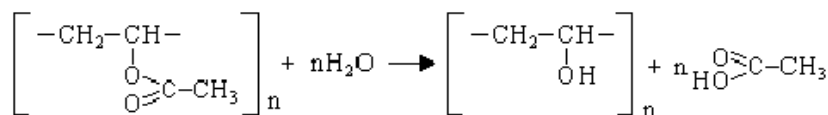
Поликонденсация проводится в присутствии ионных катализаторов (кислот и оснований):



7. Полимераналогичные превращения основаны на химических реакциях функциональных групп в макромолекулах полимеров. Функциональные группы в полимерах так же реакционноспособны, как в низкомолекулярных соединениях. Полимераналогичные превращения используют в случае отсутствия соответствующих исходных мономеров или при невозможности синтеза полимера доступным методом. Поливиниловый спирт, например, невозможно получить из мономерного винилового спирта $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, так как он

изомеризуется в ацетальдегид

Поэтому гидролизуют полимерные сложные виниловые эфиры, например, поливинилацетат:



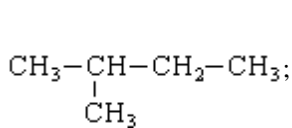
2. ИЗОМЕРИЯ

Под термином изомерия понимается неидентичность молекул, состоящих из тождественных наборов атомов. Изомерия обусловлена различиями химического строения молекул одного и того же состава.

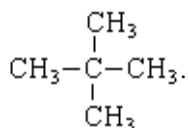
2.1. ИЗОМЕРИЯ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА

Данный вид изомерии следует из возможности построения различных по степени разветвлённости углеродных скелетов из некоторого числа n углеродных атомов при $n \geq 4$:

$n = 5$ н-пентан $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;



2-метилбутан



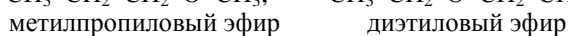
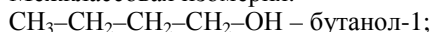
2,2-диметилпропан

Количество изомеров очень быстро растёт с увеличением числа n углеродных атомов в молекулах органических веществ.

n – число углеродных атомов	число изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
15	4 347
40	62 391 178 805 831

2.2. ИЗОМЕРИЯ, СВЯЗАННАЯ С ПОЛОЖЕНИЕМ ГЕТЕРОАТОМА В ЦЕПИ

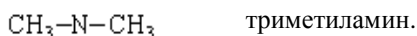
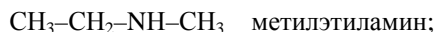
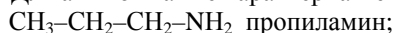
а) Межклассовая изомерия:



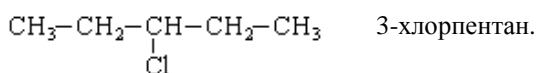
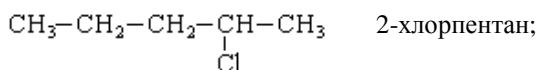
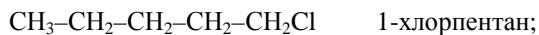
метамеры

Для простых эфиров, например, кроме обычной изомерии радикалов возможен особый вид изомерии – *метамерия*, которая заключается в том, что существует несколько эфиров с одинаковой суммарной формулой, у которых алкильные радикалы отличаются числом углеродных атомов.

б) Для аминов также характерна метамерия:

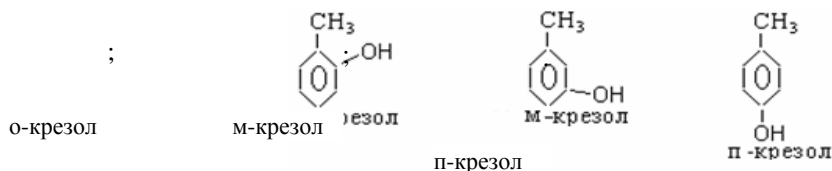


Ат CH_3 функциональные группы, не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродного скелета, например:

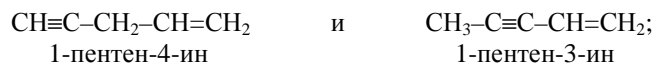
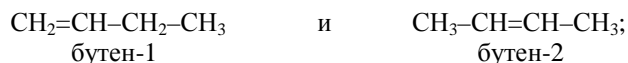


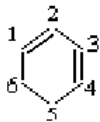
2.3. ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ

В ряду бензола наблюдается своеобразная изомерия, которая является одним из примеров изомерии взаимного положения заместителей. Так, например, в зависимости от того, какое взаимное положение займут гидроксил и метил, могут возникнуть три изомерных крезола:



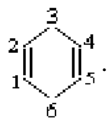
Изомерия может быть вызвана различным положением двойных или тройных связей в углеродном скелете:





1,3-циклогексадиен

и

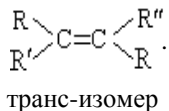
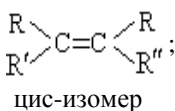
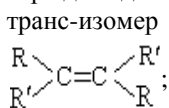
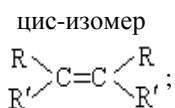


1,4-циклогексадиен

2.4. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

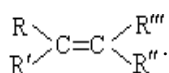
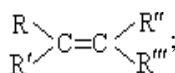
Возникает у соединений с двойными связями (sp^2 -гибридизация) или у насыщенных циклических соединений (sp^3 -гибридизация), т.е. в тех случаях, когда вращение вокруг связей отсутствует или заторможено. Условием появления геометрической изомерии является неравнозначность заместителей при двойной связи $RR'C=CR''R'''$. Для моноолефинов (соединения с одной двойной связью) геометрическая изомерия возможна в следующих случаях:

1. При двойной связи имеется по меньшей мере два одинаковых заместителя:

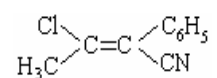
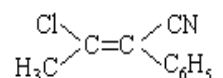
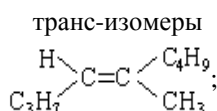
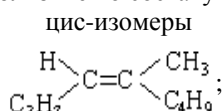


Изомер, у которого одинаковые заместители находятся по одну сторону двойной связи (сближены), называется *цис-изомером*; изомер, у которого одинаковые заместители расположены по обе стороны двойной связи (удалены), называется *транс-изомером*.

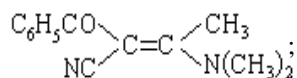
2. Все заместители при двойной связи различны:



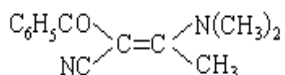
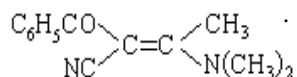
За цис-изомер условно принимают тот изомер, у которого по одну сторону двойной связи находятся менее объёмистые или более близкие по составу заместители:



В более сложных случаях одну из форм произвольно принимают за цис-форму, указывая, что один из заместителей находится в цис-положении по отношению к другому конкретному заместителю, а вторую изомерную форму принимают за транс-форму:



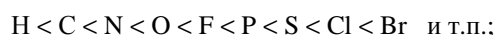
$(CH_3)_2N$ находится в цис-положении относительно CN



$(CH_3)_2N$ находится в транс-положении относительно CN

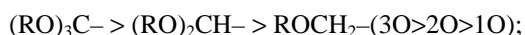
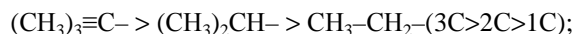
Для отнесения олефина типа $abC=Ccd$ к цис- или транс-изомеру сначала определяют старшинство заместителей по следующим правилам (номенклатура IUPAC):

а) заместитель тем старше, чем больше атомный номер атома непосредственно связанного с sp^2 -центром. Старшинство возрастает в ряду:

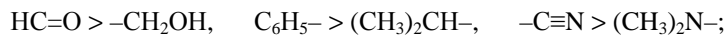


б) если атомы, связанные с sp^2 -центром, одинаковы, то надо учитывать старшинство связанных с ними заместителей: $CH_3 < C_2H_5 < (CH_3)_2CH$.

Когда при одинаковых атомах имеется разное число заместителей, старшим заместителем является атом с большим числом заместителей:

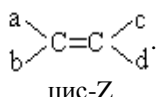


в) атомы, связанные двойной или тройной связью, принимают за два или три атома, поэтому

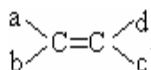


г) в случае изотопного замещения старшим является атом с большим массовым числом ($D > H$).

Если **a** старше **b**, а **c** старше **d**, то конфигурацию соединения, где **a** и **c** находятся в цис-положении, считают **цис-** и обозначают буквой **Z** (zusammen – вместе):



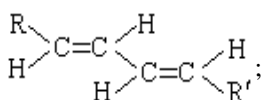
Если **a** и **c** (старшие заместители) находятся в транс-положении, то конфигурацию соединения относят к **транс-** и обозначают буквой **E** (entgegen – напротив):



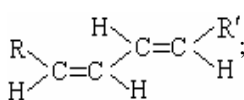
транс-E

Для молекул, содержащих не одну, а две или более двойных связей в сопряжённом или изолированном положениях, число возможных геометрических изомеров возрастает. Так, для сопряжённого диена типа $RCH=CH-CH=CHR'$ возможны четыре геометрических изомера:

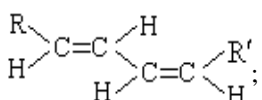
транс-транс (E-E)



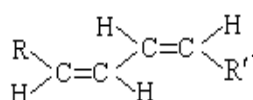
цис-транс (Z-E)



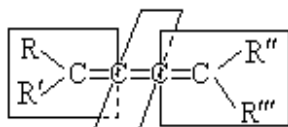
транс-цис (E-Z)



цис-цис (Z-Z)



Аллены, или кумулены (с кумулированными двойными связями $CH_2=C=CH_2$, $CH_2=C=CH-CH_3$ и т.д.), не обладают геометрической изомерией типа цис-транс (Z-E), так как заместители при двойных связях в алленах лежат в разных плоскостях:

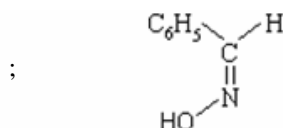
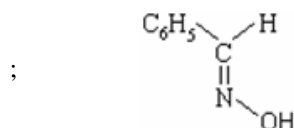


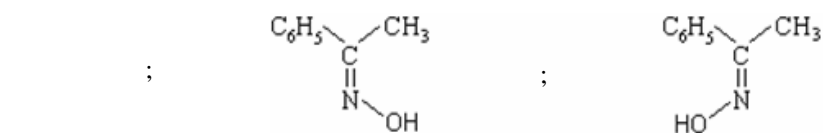
Кумулены (аллены) с нечётным числом двойных связей способны к цис-транс-изомерии, так как их концевые заместители находятся в одной плоскости:

Геометрическая изомерия характерна и для соединений со связями $C=N$ и $N=N$. Для таких изомеров используют обозначения **син-** и **анти-**:

син-изомеры

анти-изомеры

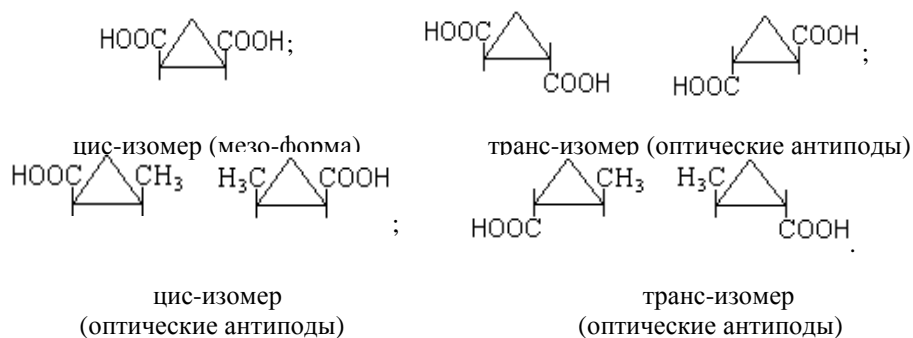




Цис-транс-изомерия существует в циклических насыщенных соединениях, где кольцо играет роль жёсткой двойной связи.

В кольцевых системах геометрической изомерии часто сопутствует оптическая изомерия, а в случае неплоских колец возникает возможность конформационной изомерии.

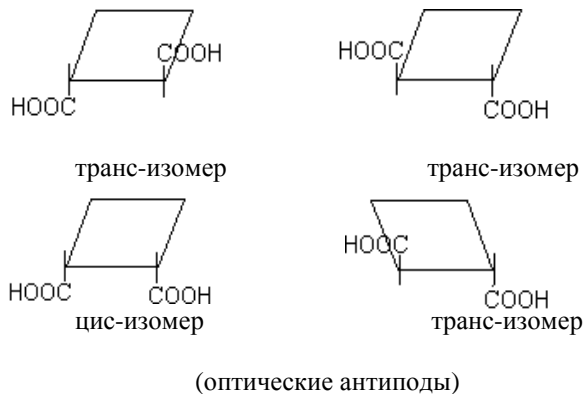
Для двухзамещённых циклопропанов цис-изомерами называют соединения, у которых оба заместителя расположены по одну сторону плоскости кольца, а транс-изомерами – соединения с заместителями по разные стороны кольца:



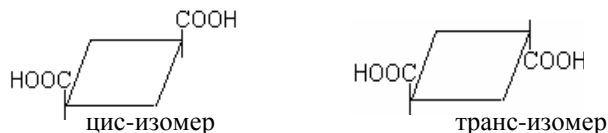
В случае одинаковых заместителей только транс-изомер может быть расщеплён на оптические антиподы. Если заместители разные, то и цис- и транс-изомеры разделяются на оптические антиподы.

Для четырёхчленных циклов число возможных цис-транс-изомеров возрастает, так как здесь имеются изомеры положения.

1,2-дизамещённые циклобутаны, содержащие одинаковые заместители, образуют цис-изомеры, не делящиеся на оптические антиподы, и транс-изомеры, разделяющиеся на оптические активные изомеры.



1,3-дизамещённые циклобутаны дают оптически неактивные цис-транс-изомеры:



Для замещённых циклобутанов, кольца которых не имеют плоского строения (например, галогенпроизводные), существует *конформационная* изомерия.

Более сложные соотношения в неплоских шести-, семи- и многочленных кольцах. Число возможных геометрических изомеров в них резко возрастает за счёт увеличения числа изомеров положения и числа возможных заместителей. Здесь возрастают возможности появления оптической и конформационной изомерии.

Геометрическая изомерия возникает в случае гетероциклических колец при сочленении колец.

Цис-транс-изомеры способны превращаться друг в друга при нагревании, облучении УФ-светом и других физических и химических воздействиях. Барьер вращения высок, связан с разрывом π -связи.

2.5. КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

Под конформацией молекулы понимают те возможные структуры с различным расположением атомов в пространстве, которые возникают при вращении вокруг связи, относительно которой определяется положение атомов в пространстве.

Конформацией является любое моментальное относительное расположение ядерного остова молекулы в пространстве. Молекула есть множество, элементом которого является конформация.

Конформерами, или поворотными изомерами, называются молекулы, находящиеся в наиболее устойчивых конформациях, при незначительных отклонениях от которых атомы самопроизвольно возвращаются в первоначальное положение.

Понятия конфигурации и конформации близки и их часто невозможно связать с термодинамическими параметрами. Считают, что конформационные изменения проходят легче.

Конформационная изомерия обусловлена наличием барьеров вращения вокруг простых связей даже при отсутствии пространственных затруднений. Энергия E различных конформаций молекулы является разностью энергии отталкивания и энергии притяжения:

$$E = (U_{nn} + U_{ee} + T) - U_{ne},$$

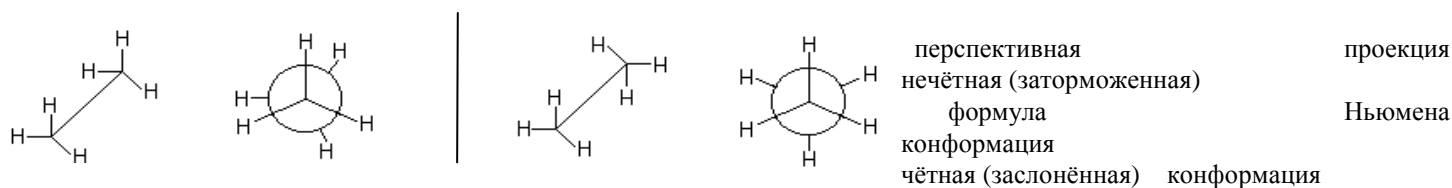
где U_{nn} – энергия взаимного отталкивания ядер; U_{ee} – энергия взаимного отталкивания электронов; T – кинетическая энергия электронов; U_{ne} – энергия притяжения ядер к электронам.

Значение энергетических барьеров невелико (12,6 ... 41,3 кДж/моль) и поэтому конформеры нельзя разделить (для этого значение E должно быть не менее 66,9 ... 83,7 кДж/моль).

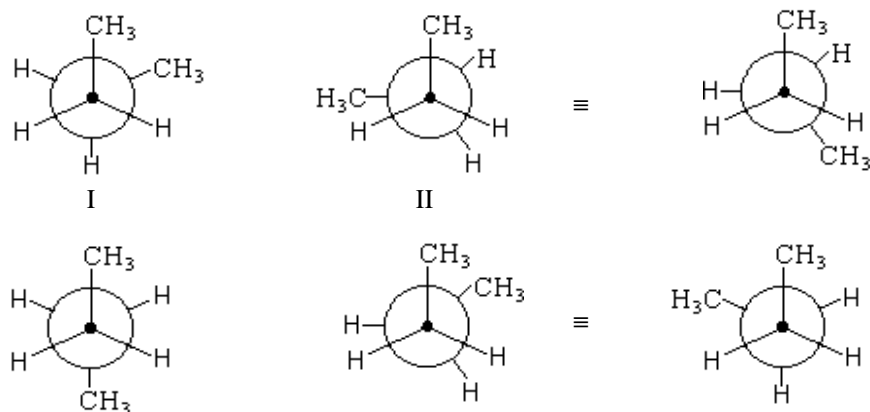
Наличие барьеров вращения связано с отталкиванием σ -орбиталей связей C–H при их сближении.

Наиболее выгодные конформации с минимальной энергией называют *нечётными* (заторможенными или трансoidными). Переход от одной из устойчивых конформаций к другой возможен только через максимум, который называют *энергетическим барьером вращения*. Конформации с максимальной энергией называют *чётными*, или *заслонёнными*. Для изображения конформаций пользуются двумя способами: *перспективным изображением формул* и *проекционными формулами Ньюмена*.

Заслонённая и заторможенная конформации этана изображаются следующим образом:



В этане все три возможные заслонённые и заторможенные конформации идентичны. Для бутана существуют тоже три нечётные (заторможенные) и три чётные (заслонённые) конформации по связи C-2–C-3.



Конформация I – заслонённая, барьер вращения 17,2 ... 25,5 кДж/моль; конформация II – частично заслонённая, барьер вращения 3,8 ... 14,2 кДж/моль; устойчивая конформация III – заторможенная; конформация IV – скошенная (гош-форма), отличающаяся от III на 3,3 кДж/моль в сторону повышения энергии.

Устойчивость конформационных изомеров определяется пространственными факторами, электростатическим взаимодействием орбиталей в молекуле.

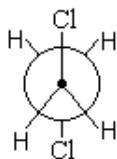
Пространственные взаимодействия усиливаются с увеличением объёма заместителей.

Ещё большее значение имеет электростатическое взаимодействие между диполями (отталкивание или притяжение). Отталкивание между диполями с параллельными моментами:

Особенно выражено отталкивание между диполями, возникающими при наличии в молекуле орбиталей, занятых

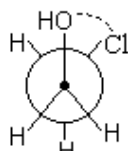


свободными электронными парами. В соответствии с этим кристаллический 1,2-дихлорэтан существует только в виде трансoidalного конформера ($\mu = 0$):

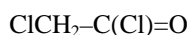
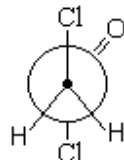
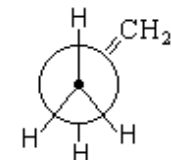
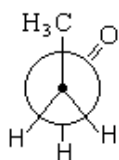


В газообразной форме 1,2-дихлорэтан является смесью конформеров.

Устойчивость конформера повышается за счёт образования водородных связей. Гош-форма хлоргидрина ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \rightarrow$ этиленхлоргидрин) устойчивее трансформы на 3,89 кДж/моль вследствие образования внутримолекулярной водородной связи:



Особенностями отличаются конформации соединений с двойными связями: группы с двойной связью всегда находятся в заслонённом положении по отношению к одному из заместителей (к H, CH_3 или Cl):



Предполагают, что двойная связь в карбонильной и метиленовой группах имеет изогнутую (бананообразную) форму.

Конформация соединений с двойными связями является скорее заторможенной, чем заслонённой.

Значения величины барьеров вращения зависят от следующих факторов:

а) от природы атомов, образующих связь: вокруг связи C–Гал барьер вращения увеличивается при возрастании объёма атома галогена; барьер вращения вокруг связи C–гетероатом меньше, чем вокруг связи C–C;

б) от состояния гибридизации атомов, образующих связь: барьер вращения вокруг связи C–C снижается при переходе от связи sp^3-sp^3 к связи sp^3-sp^2 ;

в) от пространственного расположения групп, примыкающих к связи.

Конформационный анализ развивался главным образом в области циклических соединений. В циклах наблюдаются значительные отклонения валентных углов от тетраэдрического угла $109^\circ 28'$, что вызывает *угловое напряжение*.

А при образовании кольца некоторые звенья должны принять менее выгодную скошенную или даже заслонённую конформацию, что приводит к появлению *напряжения заслонения* (питчеровское напряжение), для уменьшения которого молекулы циклоалканов с числом звеньев больше пяти становятся *неплоскими*.

За счёт взаимного отталкивания несвязанных атомов (в первую очередь водородных) в циклических молекулах возникает *прелоговское (трансаннулярное) напряжение*.

И вследствие растягивания или сжатия связей в цикле возникает *напряжение связей*.

В зависимости от числа звеньев в цикле и общего напряжения в цикле все циклы делятся на четыре группы: малые циклы (3- и 4-членные), обычные циклы (5-, 6- и 7-членные), средние циклы (от 8 до 11 членов) и большие циклы (от 12-членных и выше).

У малых циклов сильное угловое напряжение, у средних – незначительное угловое напряжение и небольшое напряжение заслонения.

В обычных 5 – 7-членных циклах общее напряжение мало, в средних 8 – 11-членных циклах общее напряжение велико за счёт несвязных взаимодействий, ведущих к трансаннулярному напряжению.

В больших циклах несвязные взаимодействия отсутствуют, общее напряжение мало.

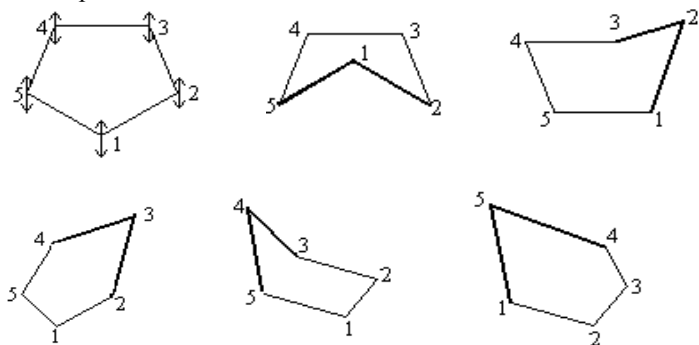
Итак, конформацию циклических соединений определяют:

- энергия деформации валентных углов (угловое напряжение);
- энергия изменения двугранных углов (напряжения заслонения);
- энергия несвязных взаимодействий, когда они присутствуют (трансаннулярное напряжение);
- энергия растягивания или сжатия связей (напряжение связей).

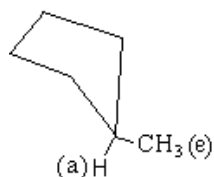
Большую роль играют электростатические факторы и взаимодействия между орбиталями.

Циклопропан имеет плоскую форму, у циклобутана – отклонения от плоского строения, его кольцо немного «выпучено», что снижает напряжение заслонения.

Молекула циклопентана искажена, при этом одна из групп CH_2 выходит из плоскости пятиугольника, причём выходят попеременно все CH_2 -группы, т.е. по циклу как бы пробегает волна и каждая из групп CH_2 последовательно совершает колебание вверх и вниз.

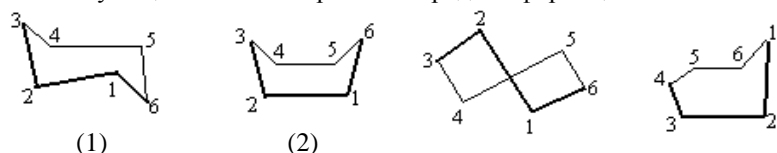


Процесс непрерывного изменения конформации молекулы – псевдобрращение. Образующиеся конформации имеют равную энергию. Но введение заместителей может затормозить или прекратить псевдобрращение, конформации становятся не изоэнергетическими. Например, для 1-метил-циклопентана наиболее устойчива форма конверта, в котором 4 атома углерода находятся в одной плоскости, а один вне её.



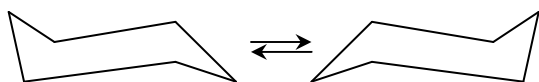
В замещённых циклопентанах различают аксиальные связи – направленные параллельно оси, проходящей через центр молекулы, и экваториальные, направленные примерно параллельно плоскости четырёх атомов молекулы.

Молекула циклогексана принимает ряд конформаций:



Молекула находится в наиболее устойчивой конформации «кресла». Идеальное «кресло» характеризуется тем, что атомы С-1, С-2, С-4, С-5 лежат в плоскости, а атомы С-3 и С-6 – по разные стороны от плоскости, двугранные углы равны между собой и знаки их чередуются (1 конформер).

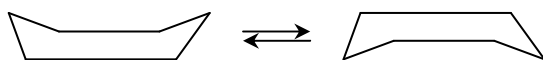
«Кресло» существует в виде равновесной смеси двух конформаций – конверсия «кресла»:



При переходе от одной конформации к другой изменяются знаки двугранных углов. Скорость взаимопревращений конформации «кресла» при $t_{\text{комн}}$ очень велика – 10^4 раз в секунду.

В конформации «ванны» атомы углерода С-1, С-2, С-4 и С-5 лежат в одной плоскости, а С-3 и С-6 – по одну сторону плоскости.

«Ванна» существует в двух конформациях:



Переход от одной формы к другой осуществляется легко и возможен без преодоления энергетического барьера с непрерывным изменением двугранных углов.

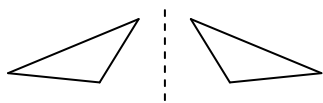
Классическая «ванна» встречается в жёстко закреплённой форме бицикло [2.2.2]октана:



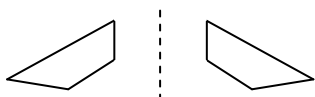
2.6. ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

Хиральность – это свойство объекта не совмещаться со своим зеркальным изображением. Простейший математический объект, отвечающий этому определению, называется *хирионом*.

Например, на плоскости хирионом является косоугольный треугольник, который не совмещается со своим зеркальным изображением при скольжении:



В пространстве хирионом является неправильный тетраэдр, не совмещающийся со своим зеркальным изображением при перемещении и вращении:

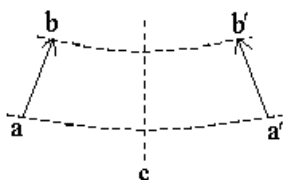


Оптическая изомерия, или **энантиомерия** – это форма изомерии (стереоизомерия), при которой вещества имеют одинаковую структурную формулу, но отличаются пространственным расположением функциональных групп.

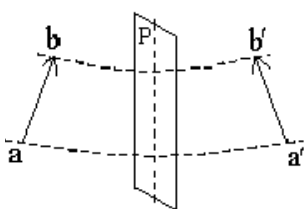
Оптическая изомерия обусловлена свойством трёхмерной структуры не совпадать со своим зеркальным изображением. Эти структуры являются *хиральными* и характеризуются отсутствием плоскости симметрии относительно трёхмерной структуры.

Основными операциями симметрии, с точки зрения проблемы хиральности, являются следующие:

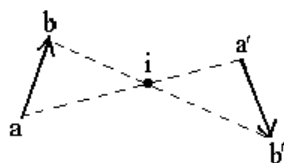
а) вращение вокруг оси С:



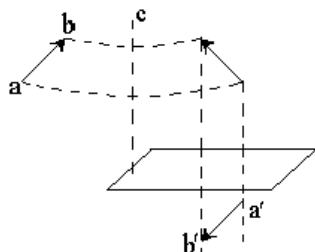
б) отражение в зеркальной плоскости Р:



в) инверсия относительно точки i:



г) вращение вокруг оси С с последующим отражением в зеркальной плоскости, перпендикулярной этой оси (альтернантная ось симметрии):

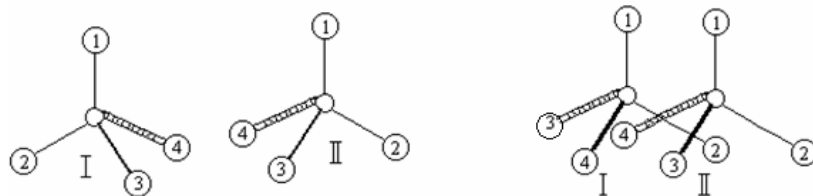


Элементы симметрии включают ось симметрии, плоскость симметрии, центр симметрии, альтернантную ось симметрии (если после поворота вокруг этой оси и отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси, молекула совмещается со своим изображением).

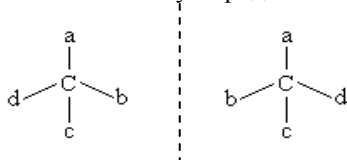
Причинами появления оптической изомерии являются:

- 1) наличие в молекуле хирального центра (чаще всего асимметрично замещённого атома и атомов);
- 2) асимметричное замещение вокруг хиральной оси;
- 3) асимметричное расположение атомов или групп по обе стороны определенной плоскости.

Асимметрично замещённый атом углерода – это атом углерода, обладающий четырьмя различными ковалентно-связанными заместителями. Такая структура имеет два несовместимых изомера (*энантиомера*), которые относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению (Тейлор).



Хиральные соединения, включающие хиральные центры – это соединения, имеющие ось симметрии первого порядка C_1 (для совмещения с первоначальным изображением молекулу надо повернуть вокруг оси на 360°), т.е. соединения, у которых хиральным центром является атом углерода с четырьмя различными заместителями:



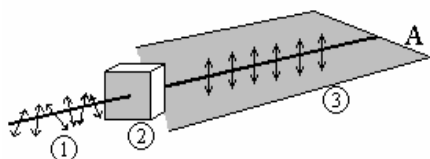
Эти два изомера (*энантиомера*), являющиеся зеркальным изображением друг друга, обладают одинаковыми физическими свойствами и различаются направлением вращения плоскости поляризованного света.

Поляризованный свет – электромагнитное излучение, состоящее из переменных электрического и магнитного полей, перпендикулярных друг другу и к направлению распространения светового луча:

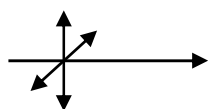
магнитное поле
направление распространения
светового луча
электрическое поле

Обычный свет состоит из множества лучей, которые имеют случайную относительную ориентацию электрического вектора. В плоскополяризованном свете (просто «поляризованном свете») электрические поля всех лучей выстроены параллельно, магнитные поля колеблются в перпендикулярной плоскости. Луч света становится поляризованным, если он проходит через специальную призму, сделанную из исландского шпата (призма Николя).

Плоскость А, перпендикулярная плоскости колебаний, называется плоскостью поляризации:



- 1 – обыкновенный свет
- 2 – призма Николя
- 3 – поляризованный свет
- A – плоскость поляризации

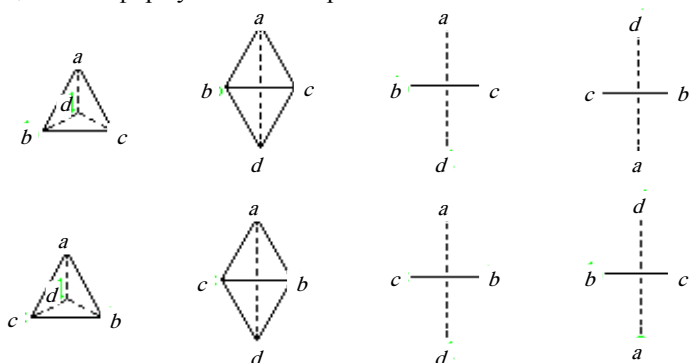


Поляризованный свет индифферентен к растворам веществ, структура которых имеет какую-либо симметрию, устраняющую энантиомерию молекулы. Но при прохождении поляризованного света через раствор оптического изомера хирального соединения плоскость поляризации света поворачивается либо по часовой, либо против часовой стрелки.

Изомер, вращающий плоскость поляризации света по часовой стрелке (наблюдатель находится лицом к источнику света), называется *правовращающим*, изомер, вращающий плоскость поляризации света против часовой стрелки, называется *левовращающим*. Смесь эквимоларных количеств право- и левовращающих изомеров оптически неактивна и называется *рацемической смесью*.

Для правовращающих соединений удельное вращение считают положительным (+), для левовращающих – отрицательным (–).

Для изображения пространственного строения молекул с асимметрическим атомом углерода используют проекционные формулы Э. Фишера:



Проекционные формулы применимы и для соединений с несколькими асимметрическими атомами углерода. Асимметрический центр обозначают *.

При обращении с формулами Фишера соблюдают следующие правила:

1. Проекционные формулы поворачивают в плоскости чертежа только на 180° (не на 90° или 270° и не выводят из плоскости чертежа).

2. Проекционная формула при взаимной перестановке двух групп, стоящих у асимметрического атома, превращается в формулу антипода. Две последовательные перестановки не изменяют конфигурацию.

Абсолютную конфигурацию определяют относительно глицеринового альдегида:



Символы D и L обозначают только конфигурацию и не имеют никакого отношения к оптическому вращению.

В проекциях Фишера связи, находящиеся перед плоскостью бумаги, проектируются в горизонтальные связи, а связи, находящиеся за плоскостью бумаги, – в вертикальные связи.

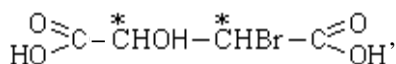
Для D-глицеринового альдегида гидроксильная группа расположена справа от углеродной цепи. Для L-глицеринового альдегида – гидроксильная группа слева от углеродной цепи.

Для соединений с несколькими асимметрическими атомами число изомеров 2^n , где n – число асимметрических атомов углерода.

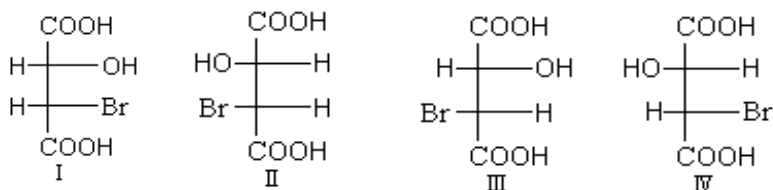
При этом возникает *диастереомерия* – т.е. существование пар пространственно изомерных оптически активных соединений, не являющихся энантиомерами.

Диастереомерами называются пространственно изомерные соединения с несколькими асимметрическими центрами, у которых совпадает конфигурация части центров.

Например, в случае бромояблочной кислоты:



имеющей два асимметрических центра, возможно существование двух пар энантиомеров (I-II) (III-IV):



Изомеры (I и III) и (II и IV) являются диастереомерами. Диастереомеры, в отличие от энантиомеров, имеют различные физические свойства.

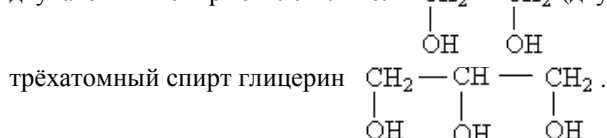
Хиральными свойствами обладают соединения, содержащие асимметричные атомы

кремния, четырёхвалентные атомы азота и фосфора.

3. СПИРТЫ

Спиртами являются гидроксильные производные углеводородов, т.е. функциональной является гидроксильная группа -ОН. Различают спирты предельные, например этиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, и непредельные, например аллиловый $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, пропаргиловый $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп. Например, одноатомный метиловый спирт CH_3-OH ; двухатомный спирт этиленгликоль CH_2-CH_2 (двухатомные спирты называются гликолями);



В зависимости от того, при каком углеродном атоме: первичном, вторичном или третичном – находится гидроксил,

различают спирты первичные $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, вторичные $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$, и третичные $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

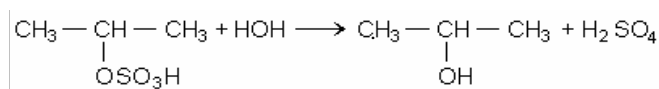
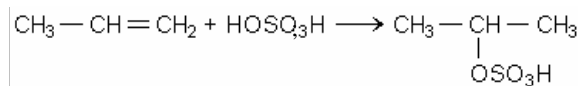
По международной номенклатуре название спирта составляется из названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением к суффиксу – **ан** суффикса – **ол** и указанием номера углеродного атома, при котором находится гидроксил.

Например, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$ – бутанол-2.

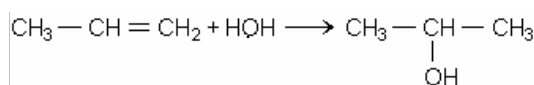
3.1. ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ

Существует много способов получения спиртов, рассмотрим некоторые из них.

1. Гидратация (присоединение воды) этиленовых углеводородов в присутствии серной кислоты:

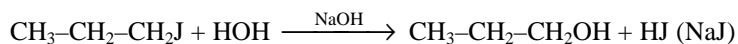


Более совершенный метод прямой гидратации в присутствии твёрдых катализаторов (Pd, Pt, Ni, Cu) по правилу Марковникова:



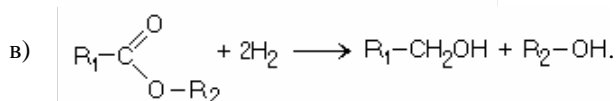
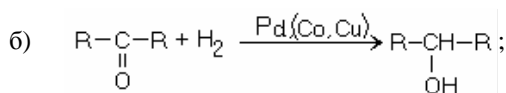
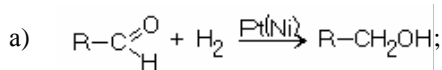
вторичный спирт, пропанол-2

2. Гидролиз галогенпроизводных углеводородов в присутствии водных растворов щелочей:



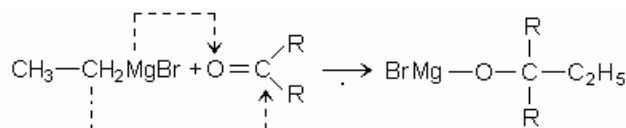
(щёлочь нейтрализует кислоту, делает гидролиз необратимым и ускоряет процесс).

3. Восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров в присутствии Ni, Co, Cu, Pt, Pd – катализаторов. Первичные спирты образуются при восстановлении альдегидов и сложных эфиров; вторичные – при восстановлении кетонов:

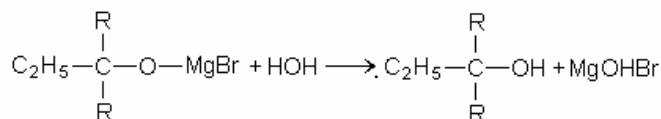


4. Взаимодействие галогенпроизводных с влажным оксидом Ag, который реагирует как гидроксид: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{J} + \text{AgOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{AgJ}$.

5. Синтез спиртов действием металлоорганических, в частности, магнийорганических **соединений на альдегиды, кетоны и сложные эфиры** (см. свойства альдегидов и кетонов). Впервые синтез был осуществлён А.М. Бутлеровым с применением цинкорганических соединений. Синтез с помощью магнийорганических соединений, разработанный Гриньяром, проходит по следующей схеме: в карбонильной группе электронное облако смещено к атому кислорода, а в магнийгалогеналкиле R—MgBr остаток R ведёт себя как нуклеофильная частица, присоединяющаяся к углеродному атому карбонильной группы:



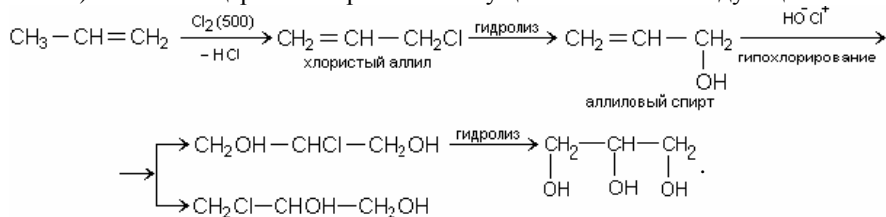
Полученное соединение – магнийбромалкоголят – легко гидролизуется с образованием соответствующего спирта:



б. Получение глицерина:

а) в промышленном масштабе из жиров и сахаристых веществ – брожением;

б) синтез глицерина из пропилена осуществляется по следующей схеме:



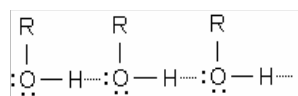
Глицерин используется в больших количествах в химической, пищевой (для изготовления кондитерских изделий, ликёров, прохладительных напитков), текстильной и полиграфической промышленности; в производстве пластмасс и лаков, взрывчатых веществ и порохов, косметических и лекарственных препаратов.

3.2. СВОЙСТВА СПИРТОВ

Спирты до C_{10} при комнатной температуре – жидкости, начиная с C_{11} и выше – твёрдые тела. Спирты $\text{C}_1 - \text{C}_3$ смешиваются с водой во всех соотношениях и имеют характерный запах. С увеличением числа углеродных атомов в молекулах жидких спиртов их растворимость в воде уменьшается, и запах становится неприятным. Жидкие спирты – хорошие растворители ряда органических веществ. Твёрдые спирты не имеют запаха и почти нерастворимы в воде.

Температура кипения спиртов возрастает с увеличением их молекулярной массы, спирты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем спирты с более разветвлённой цепью. Первичные спирты кипят при более высокой температуре, чем вторичные с тем же числом углеродных атомов, а вторичные – при более высокой, чем третичные.

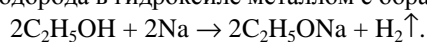
Температура кипения спиртов значительно выше температуры кипения соответствующих углеводородов и галогенпроизводных, так как спирты являются ассоциированными жидкостями. Отдельные молекулы спиртов соединяются между собой с помощью водородных связей, возникающих между водородными и кислородными атомами гидроксильных групп различных молекул спирта с участием неподелённых электронных пар атомов кислорода:



Ассоциация существенно влияет на физические свойства спиртов, так как в жидкости присутствуют димерные, тримерные и полимерные молекулы.

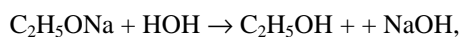
Химические свойства спиртов обусловлены реакционной способностью гидроксильной группы. Реакции проходят с разрывом связей $\text{O}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{O}$. Спирты не проводят электрический ток. Это нейтральные вещества, диссоциирующие крайне слабо. Не реагируют со щёлочами. Реакции спиртов важны в различных синтезах.

1. Спирты незначительно проявляют амфотерные свойства. Взаимодействие с активными металлами: щелочными и щёлочноземельными – идёт с замещением водорода в гидроксильной группе металлом с образованием алкоголятов:



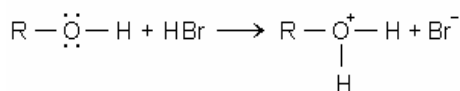
этилат натрия (алкоголяты)

Алколяты легко реагируют с водой:



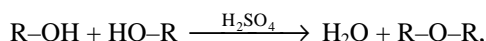
так как спирты более слабые кислоты, чем вода. Кислотные свойства спиртов убывают от первичных к третичным.

Спирты проявляют слабые основные свойства, реагируя на холоде с сильными кислотами и образуя соли алкилоксония:



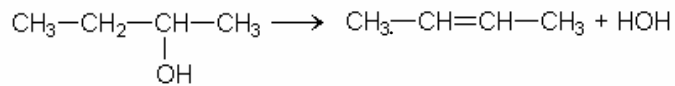
2. Дегидратация спиртов происходит в присутствии водоотнимающих веществ, которыми являются H_2SO_4 , H_3PO_4 , CaCl_2 , CuSO_4 , KHSO_4 , Al_2O_3 и другие:

а) межмолекулярная дегидратация:

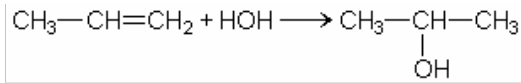
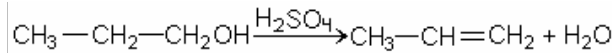


при которой образуются простые эфиры, например, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – диэтиловый эфир;

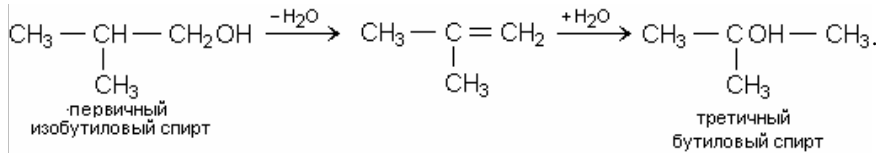
б) внутримолекулярная дегидратация даёт возможность превращать первичные спирты во вторичные и третичные. Проходит она на тех же катализаторах, что и межмолекулярная, но при более высокой температуре. Водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, соседнего с углеродом при гидроксильной группе (правило Зайцева):



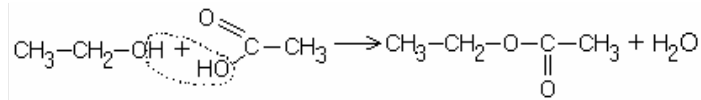
Эта закономерность в сочетании с правилом Марковникова позволяет переходить от одних спиртов к другим:



вторичный спирт, пропанол-2



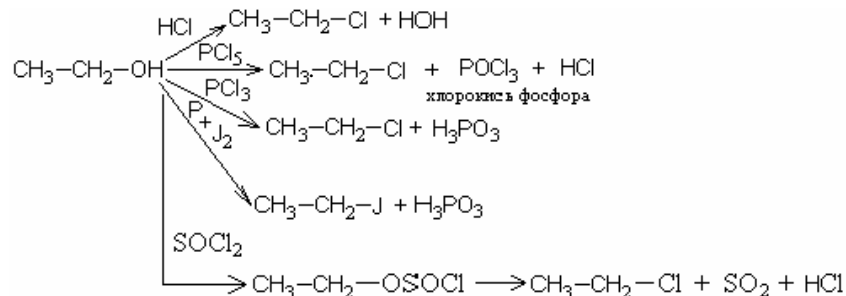
3. Образование сложных эфиров – реакция *этерификации*. Реакция обратима, на определённой стадии наступает равновесие. Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами:



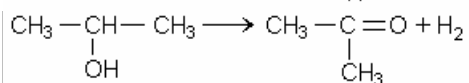
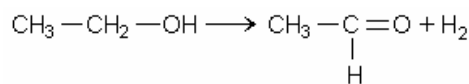
этилацетат (уксусноэтиловый эфир).

Водород отщепляется от гидроксильной группы спирта.

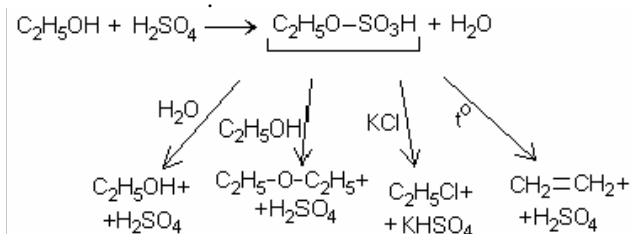
4. Замещение гидроксильных групп в спиртах на галоген происходит при взаимодействии спиртов с галогенводородными кислотами (HCl, HBr), с тионилхлоридом (SOCl₂) с галогенидами фосфора (PCl₃, PCl₅):



5. Отщепление водорода – дегидрирование – осуществляется при пропускании паров спирта при температуре 200 ... 300°C над металлическими катализаторами Fe, Zn, Cu. Первичные спирты дают альдегиды и водород; вторичные – кетоны и водород:

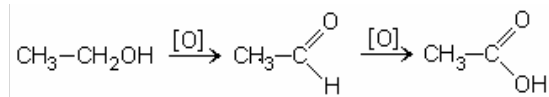


6. Образование этилсерной кислоты может привести к следующим превращениям:

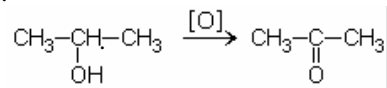


7. Окисление спиртов проводят довольно сильными окислителями: K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄; KMnO₄ + H₂SO₄ и другими окислителями. Возможно окисление спиртов кислородом воздуха в присутствии медных или других катализаторов при 300 ... 500°C. Действие окислителя направлено на С-атом, связанный с гидроксильной группой.

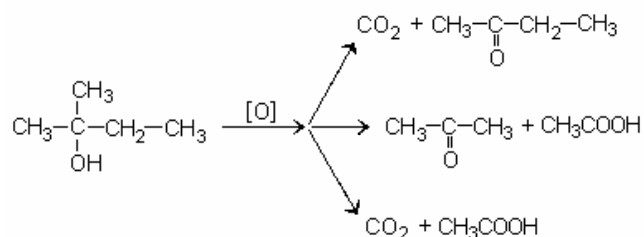
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, при дальнейшем окислении – кислоты с тем же числом углеродных атомов:



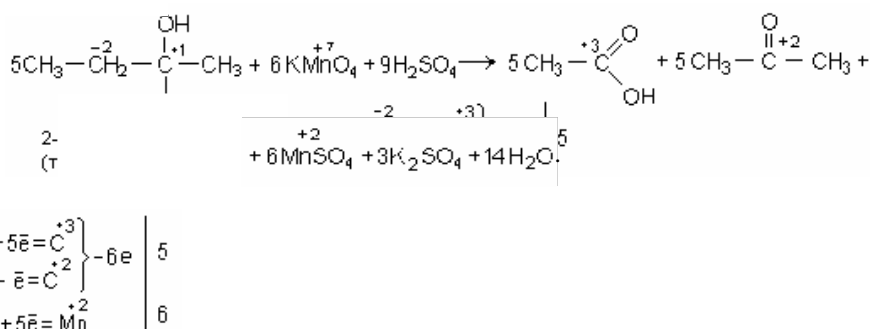
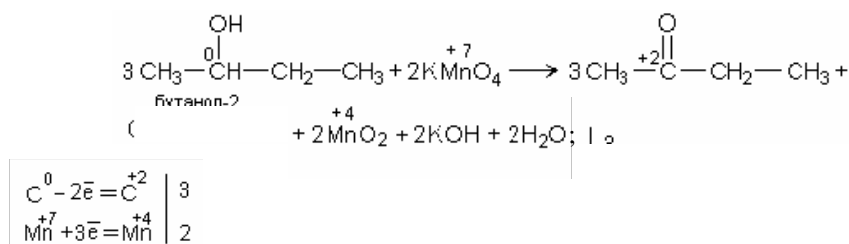
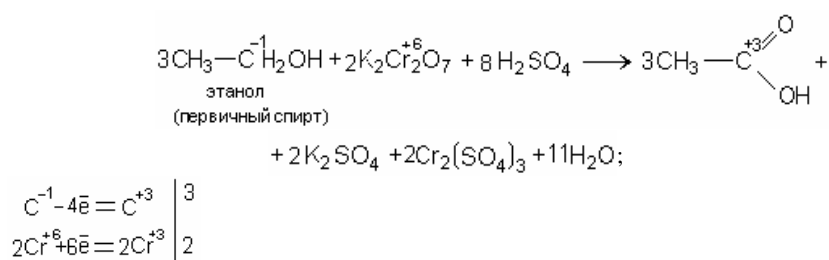
Вторичные спирты окисляются в кетоны:



Третичные спирты окисляются с трудом, с разрывом цепи и образованием смеси кислот и кетонов:



Примеры реакций с окислителями:

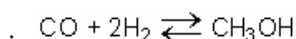


По скорости, лёгкости и продуктам реакции окисления можно судить о строении спиртов.

3.3. ПРИМЕНЕНИЕ СПИРТОВ

Метиловый (древесный) спирт, метанол CH_3OH – прозрачная жидкость со слабым спиртовым запахом, $t_{\text{кип}} = 64,7^\circ\text{C}$.

Основной способ получения – окисление метана на селективном медном катализаторе и синтез из оксида углерода (II) и водорода в присутствии цинк-хромового катализатора (90% Zn и 10% Cr_2O_3) при 200 ... 300 атм и 400°C или медного катализатора при 250°C и 70 атм:



Поскольку раньше метанол получали из подсмольной воды, которая образуется при сухой перегонке древесины, то его называют древесным спиртом.

Метанол имеет широкое и разностороннее применение: в производстве формальдегида, метилацетата, метил- и диметиланилина, метиламина, ряда красителей, фармацевтических препаратов, душистых и других веществ. Метанол – хороший растворитель, применяемый в лакокрасочной, нефтеперерабатывающей промышленности.

Метанол – сильный яд, в пищеварительном тракте он образует муравьиный альдегид и муравьиную кислоту. Отравление сопровождается потерей зрения и может привести к смерти.

Этиловый (винный) спирт, этанол C_2H_5OH – бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, $t_{кип} = 78,3^\circ C$. Смешивается с водой в любых соотношениях. По объёму производства этанол занимает первое место среди других органических веществ. Его получают брожением сахаристых веществ, чаще всего глюкозы (виноградного сахара), под влиянием ферментов и дрожжей по схеме:



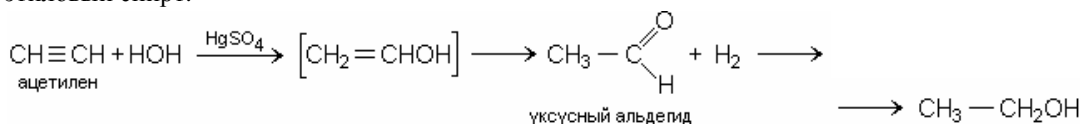
глюкоза

Глюкоза, нужная для производства этилового спирта, содержится в готовом виде в исходных продуктах, например, в виноградном соке, при брожении которого получается виноградное вино с содержанием от 8 до 16% спирта. Или глюкоза получается из полисахаридов – крахмала или клетчатки (целлюлозы) $(C_6H_{10}O_5)_n$, которые при гидролизе образуют глюкозу. Используемыми крахмалосодержащими веществами являются хлебные злаки (пшеница, рожь, ячмень), рис, кукуруза и больше всего картофель. Это пищевые продукты.

При получении спирта для технических целей пищевые продукты заменяют непищевым сырьём, крахмал – целлюлозой, содержащейся в больших количествах в отходах лесной, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности (сучья, ветки, опилки, стружки, сульфитные щёлочи и др.). Эта отрасль промышленности называется гидролизной.

Этанол можно получать:

- 1) из этилена гидролизом $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH$ при давлении 100 атм и температуре $300 \dots 350^\circ C$ на силикагеле, пропитанном смесью фосфорной и вольфрамовой кислот;
- 2) из ацетилен, который по реакции Кучерова превращается в уксусный альдегид, а его гидрируют в присутствии меди или палладия в этиловый спирт:



Этанол, принятый внутрь в небольших количествах, действует опьяняюще, в больших количествах вызывает состояние, близкое к наркозу.

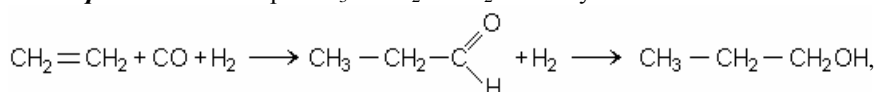
Обычный спирт-ректификат содержит 95,5% этилового спирта и около 4,5% воды. Эта смесь кипит при $78,15^\circ C$ и перегоняется, не разделяясь на спирт и воду. Абсолютный, или безводный, спирт получают, удаляя оставшуюся воду (4,5%) химическим путём с помощью какого-либо вещества, например CaO.

Концентрацию спирта иногда выражают в объёмных процентах, называемых градусами.

Этиловый спирт используется как растворитель в производстве фармацевтических, красящих веществ, спиртных напитков; для получения сложных эфиров, употребляемых в качестве растворителей лаков и душистых веществ (фруктовые эссенции); для получения этилена высокой чистоты, этилового эфира, хлороформа, хлораля: $CCl_3\overset{\overset{O}{||}}{C} - H$, используемого для

получения инсектицидов, дивинила, перерабатываемого в синтетические каучуки. Этанол – хороший антисептик.

Пропиловый спирт $CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ получают оксосинтезом из этилена:

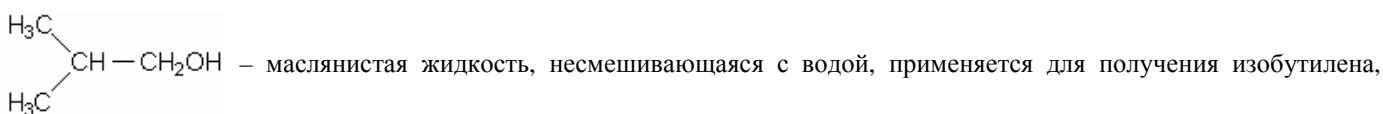


при $100 \dots 200^\circ C$ под давлением $100 \dots 200$ атм в присутствии кобальтового или никелевого катализаторов (Co + ThO₂ + MgO, нанесённые на кизельгур); окислением пропана; изопропиловый спирт $CH_3 - CHOH - CH_3$ – гидратацией пропилена. Эти спирты и их сложные эфиры применяются как растворители, иногда ими заменяют этиловый спирт. Изопропиловый спирт при окислении над серебряным катализатором при $450 \dots 500^\circ C$ или дегидрированием переводят в ацетон.

Н-Бутиловый спирт $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ получают гидрированием масляного альдегида (продукта оксосинтеза), брожением глюкозы под влиянием особых бактерий, при этом одновременно образуется ацетон.

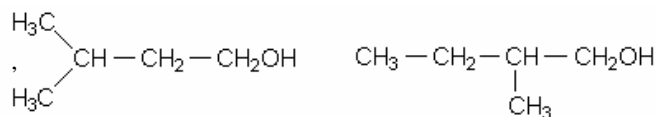
Бутиловый спирт и его сложные эфиры применяют в больших количествах в качестве растворителя лаков и смол.

Изобутиловый спирт



изомасляного альдегида и изомасляной кислоты и в качестве растворителя.

Амиловые спирты общей формулой $C_5H_{11}OH$ представлены восемью изомерами. Первичные изоамиловые спирты:



составляют главную часть *сивушного масла*, которое образуется в качестве побочного продукта при получении этилового спирта из картофеля или злаков. В состав сивушного масла входят ещё *n*-пропиловый, изобутиловый спирт, около 1% спиртов от C₆ до C₉ и некоторые жирные кислоты. Сивушное масло очень ядовито, поэтому спирт-сырец, в котором содержатся спирты сивушного масла, очень токсичен.

Амиловые спирты и их эфиры – растворители. Например, изоамилацетат – C₅H₁₁-O-C(=O)-CH₃, или грушевая эссенция, применяется при изготовлении прохладительных напитков и некоторых кондитерских изделий.

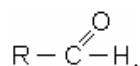
Высшие спирты – спирты более сложного состава – встречаются в природе или получают синтетическим путём. Они приобретают большое практическое значение для производства моющих средств – алкилсульфонатов, искусственного воска (воски – сложные эфиры высших спиртов и высших жирных кислот) и других веществ.

В природе встречаются *цетиловый* спирт C₁₅H₃₁CH₂OH, *цериловый* C₂₅H₅₁CH₂OH, *мирициловый* C₃₀H₆₁CH₂OH.

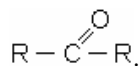
Цетиловый спирт в виде сложного эфира пальмитиновой кислоты C₁₅H₃₁CH₂-O-C(=O)-C₁₅H₃₁ – главная составная часть спермацета, добываемого из черепных полостей кита. Цериловый спирт в виде сложного эфира церотиновой кислоты C₂₅H₅₁CH₂-O-C(=O)-C₂₅H₅₁ содержится в китайском воске (выделения насекомых). Мирициловый спирт в виде эфира пальмитиновой и церотиновой кислоты входит в состав пчелиного воска.

4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегидами и кетонами называются производные углеводородов, содержащие карбонильную группу >C=O – это функциональная группа. В альдегидах одна валентность карбонильной группы затрачивается на соединение с атомом водорода, другая – с радикалом предельного ряда в предельных альдегидах и непредельного – в непредельных альдегидах. Общая формула альдегидов:



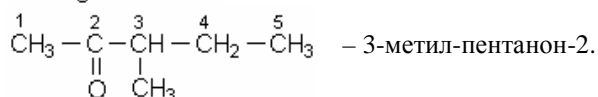
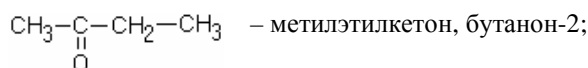
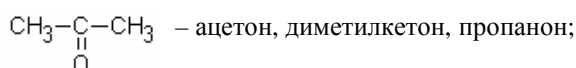
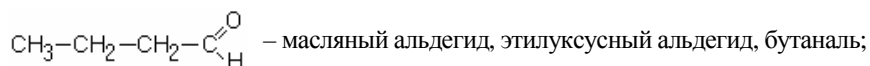
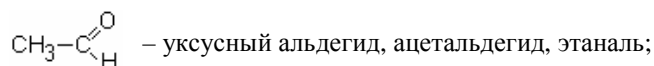
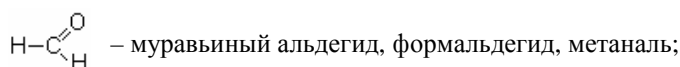
У кетонов обе валентности карбонильной группы затрачиваются на соединение с радикалами. Общая формула кетонов:



Общая формула предельных альдегидов и кетонов C_{*n*}H_{2*n*}O. Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Альдегиды называют или по названию кислот с тем же числом углеродных атомов, в которые они переходят при окислении, или по предельным углеводородам с добавлением суффикса – **аль** (международная номенклатура).

Изомерия кетонов связана со строением радикалов и с положением карбонильной группы в углеродной цепи.

Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой; по международной номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляется суффикс – **он** и указывается номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Примеры оксосоединений:

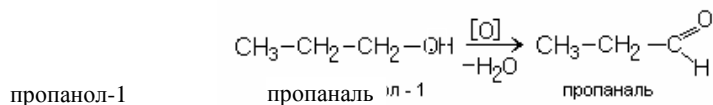
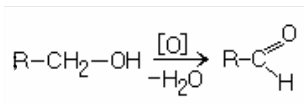


– 3-метил-пентанон-2.

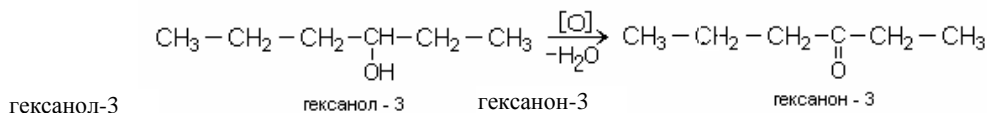
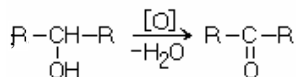
4.1. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Существуют общие способы получения карбонильных соединений:

1. Окисление спиртов:

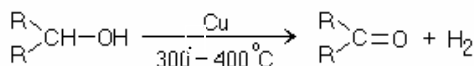


При окислении первичных спиртов образуется альдегид.

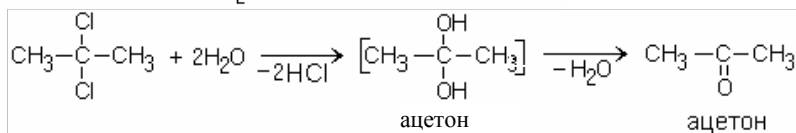
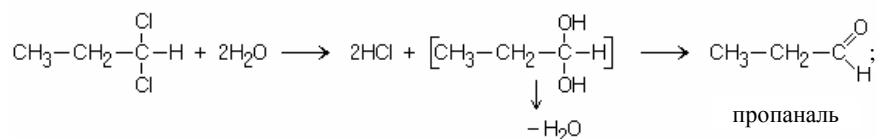


При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

2. Каталитическое дегидрирование спиртов (отнятие водорода). Первичные спирты дают альдегид, вторичные – кетон:

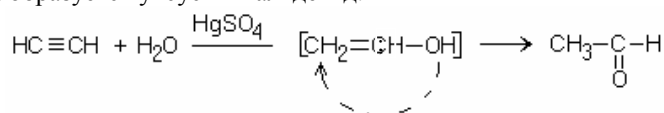


3. Гидролиз геминальных галогенпроизводных приводит к альдегидам, если оба галогена у одного из конечных атомов углерода, и к кетонам, если они находятся у одного из средних атомов:

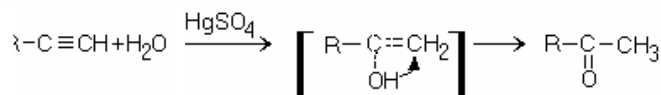


4. Гидратация ацетиленовых углеводородов (реакция Кучерова):

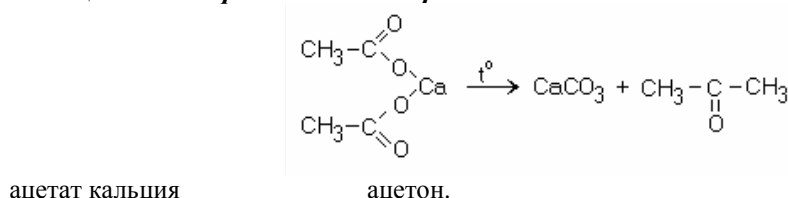
а) при гидратации ацетилена образуется уксусный альдегид:



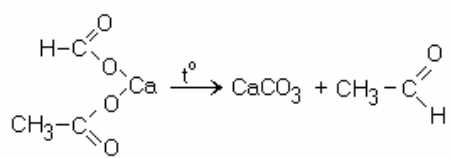
б) при гидратации гомологов ацетилена – кетоны:



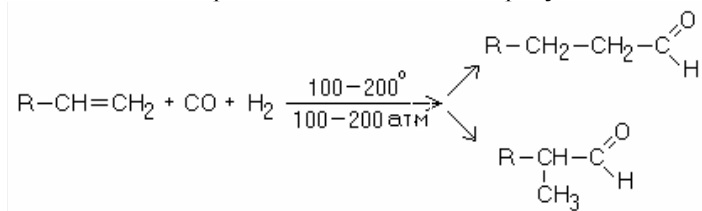
5. Пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот:



Если один из кислотных остатков от муравьиной кислоты, то образуется альдегид:



Оксосинтез. Получение альдегидов можно провести оксосинтезом в присутствии Co или Ni катализаторов:



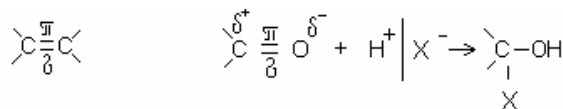
4.2. СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Муравьиный альдегид – газ с весьма резким запахом. Другие низшие альдегиды и кетоны – жидкости, легко растворимые в воде. Альдегиды имеют удушливый запах, который при сильном разведении становится приятным, напоминающим запах плодов. Кетоны пахнут довольно приятно.

Альдегиды и кетоны кипят при более низкой температуре, чем спирты с тем же числом углеродных атомов, так как они, в отличие от спиртов, не являются сильно ассоциированными жидкостями. Плотность альдегидов и кетонов ниже единицы.

Альдегиды и кетоны отличаются большой реакционной способностью, большинство реакций обусловлено активной карбонильной группой. Двойная связь карбонильной группы сходна по физической природе с двойной связью между двумя углеродными атомами (σ -связь + π -связь).

Электронная плотность вблизи более электроотрицательного атома кислорода больше, чем вблизи атома углерода, и благодаря такой поляризации углеродный атом карбонильной группы обладает электрофильными свойствами (обеднён электронной плотностью) $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ и способен реагировать с нуклеофильными реагентами (обогащён электронной плотностью).



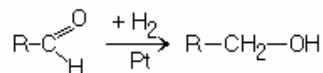
этиленовые
углеводороды

альдегиды и кетоны

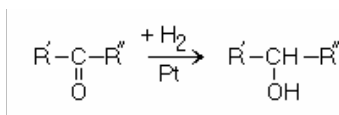
Атом кислорода нуклеофилен.

1. Реакции присоединения:

1) присоединение водорода – восстановление в присутствии катализаторов (Ni, Co, Pd, Cu, Pt):

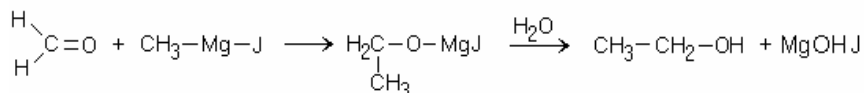
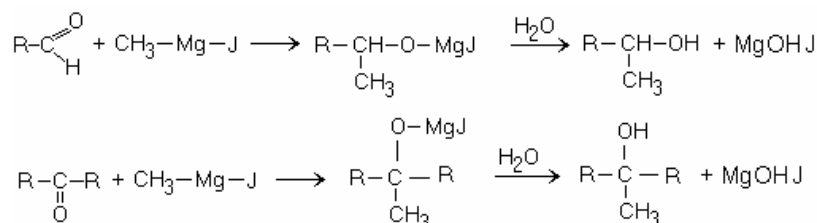


Альдегиды образуют первичные спирты.



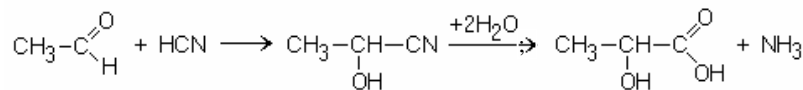
Кетоны образуют вторичные спирты;

2) присоединение магнийорганических соединений:

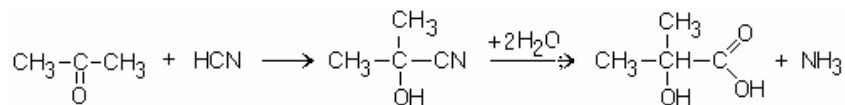


Муравьиный альдегид образует первичные спирты, другие альдегиды – вторичные, кетоны – третичные;

3) присоединение синильной кислоты приводит к образованию α -оксикислот:

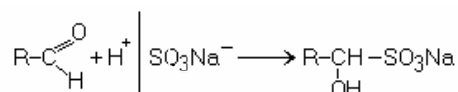


нитрил α -окси-пропионовой кислоты α -оксипропионовая кислота



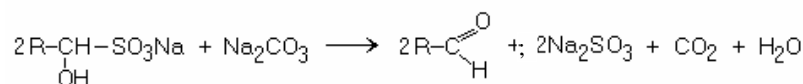
нитрил α -окси-изомасляной кислоты α -оксиизомасляная кислота

4) присоединение гидросульфита натрия:

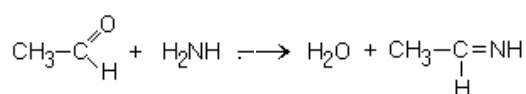


гидросульфитное производное

При нагревании с раствором соды или минеральных кислот гидросульфитные производные разлагаются с выделением свободного альдегида или кетона:

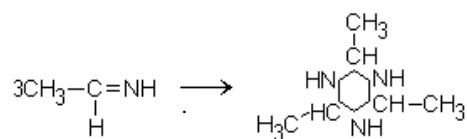


5) с NH_3 реагируют только альдегиды, в этом отличие альдегидов от кетонов:



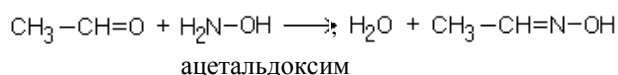
этанамин

Альдегиды выделяют воду и образуют альдимины, которые легко полимеризуются (циклизуются) в альдегидаммиак. При циклизации разрывается двойная связь $\text{C} = \text{N}$ и три молекулы имина соединяются в 6-членный цикл с чередующимися атомами углерода и азота.

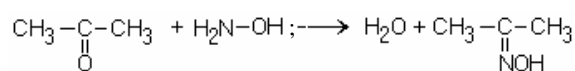


альдегидаммиак

6) с гидросиламином NH_2OH альдегиды и кетоны, выделяя воду, образуют альдоксимы и кетоксимы:



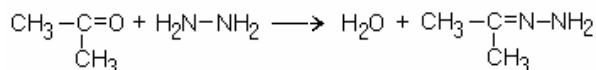
ацетальдоксим



NOH

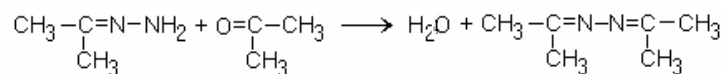
ацетоноксим

7) с гидразином $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$:

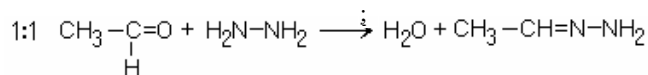


гидразон

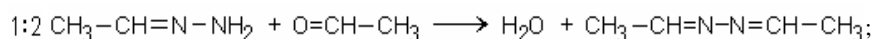
В зависимости от условий гидразин вступает в реакции с альдегидами и кетонами в соотношении 1:1, образуя гидразоны, или 1:2, образуя азины (альдазины и кетазины):



кетазин

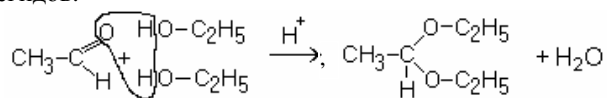


гидразон



альдазин

8) образование ацеталей, которое происходит при нагревании альдегидов со спиртами в присутствии минеральных кислот, характерно только для альдегидов:

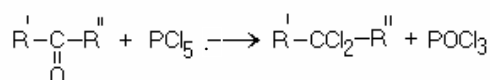
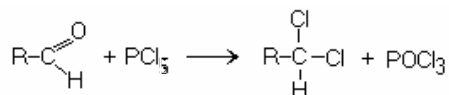


ацеталь, диэтоксиэтан

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ — этоксигруппа.

2. Реакции замещения кислорода.

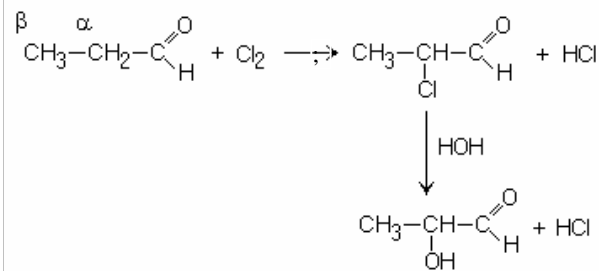
1) с PCl_5 образуются дигалогенпроизводные:



3. Замещение α -водородного атома:

1) с галогенами происходит замещение атома водорода при α -углеродном атоме:

β α

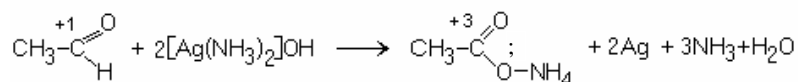


оксиальдегид

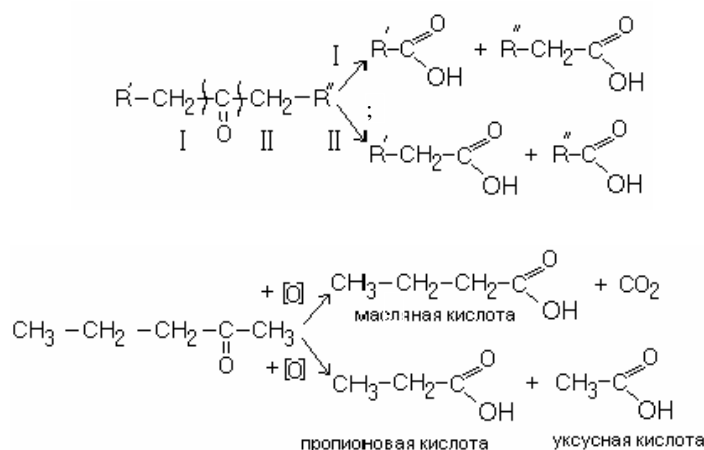
4. Реакции окисления:

Окисление альдегидов идёт значительно легче, чем кетонов. При окислении альдегидов образуются кислоты без изменения углеродного скелета.

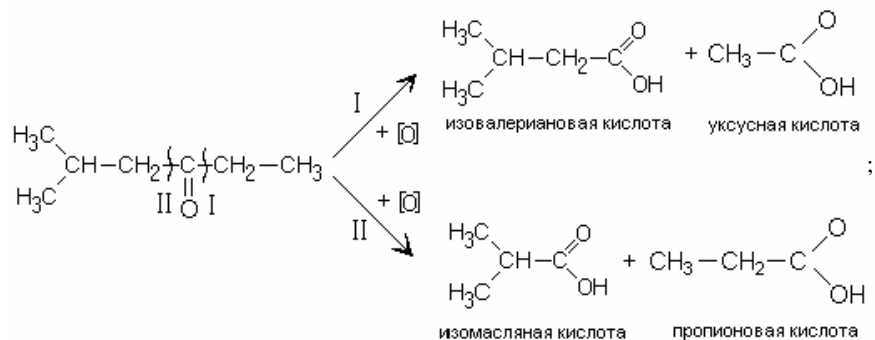
1) характерная реакция для альдегидов – реакция серебряного зеркала – происходит при лёгком нагревании, служит для качественного определения альдегидов и используется для серебрения зеркал и ёлочных украшений:



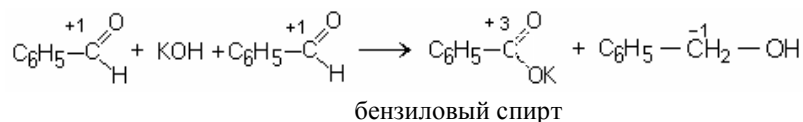
2) кетоны окисляются труднее и окисление сопровождается разрывом углеродного скелета в разных направлениях. Образуются кислоты:



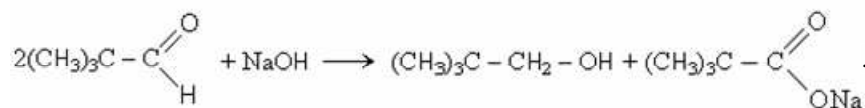
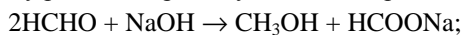
По образовавшимся продуктам реакции можно судить о строении кетона.



3) реакция Канницаро – в присутствии водного или спиртового раствора щёлочи ароматические альдегиды диспропорционируют, образуя соответствующий спирт и соль кислоты:

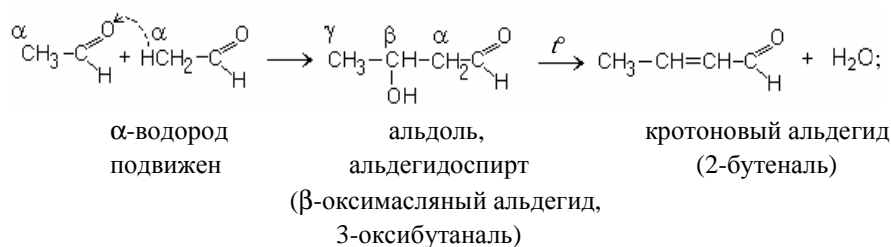


Альдегиды жирного ряда вступают в эту реакцию при отсутствии водорода в α-положении:



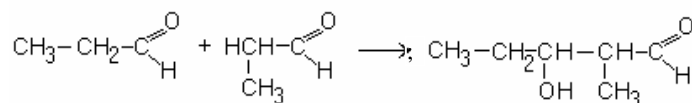
5. Реакции конденсации:

1) в слабощелочной среде (K_2CO_3 , K_2SO_3) альдегиды подвергаются альдольной конденсации с образованием альдегидоспиртов (альдолей):



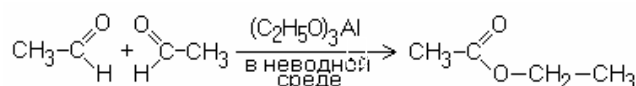
Альдоли при нагревании отщепляют воду. Переход от предельных к непредельным альдегидам называется *кротоновой конденсацией*.

В случае альдолизации других альдегидов в реакцию вступает только группа, находящаяся в α -положении к карбонилу:



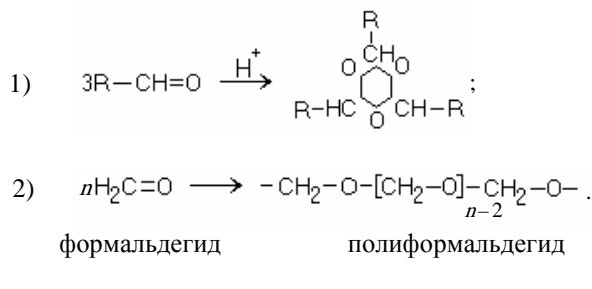
3-окси-2-метил-пентаналь

2) сложнэфирная конденсация, или реакция Тищенко, происходит при действии на альдегиды алкоголятов алюминия в неводной среде. Только для альдегидов:



этиловый эфир
уксусной кислоты

6. Реакции полимеризации характерны только для альдегидов, происходят при действии на альдегиды кислот:



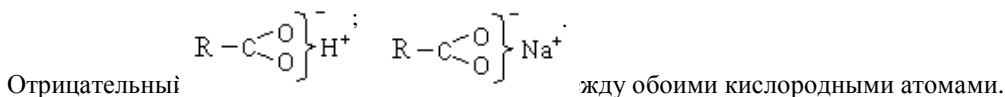
5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Карбоновыми кислотами называют органические соединения, содержащие карбоксильную группу.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ – карбоксильная группа представляет собой соединение двух функциональных групп: $-\text{OH}$ и $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \end{array}$.

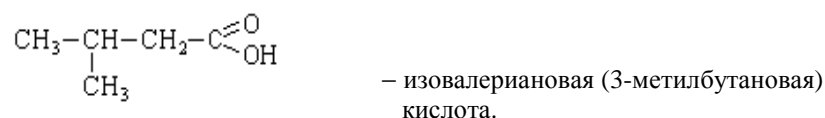
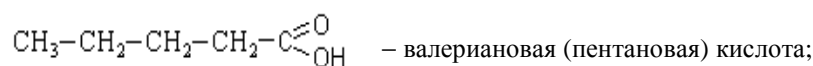
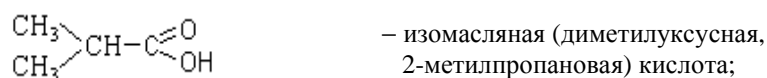
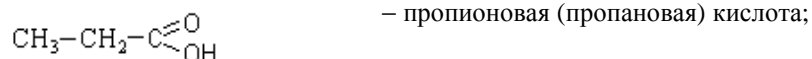
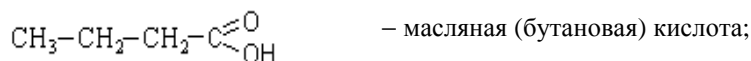
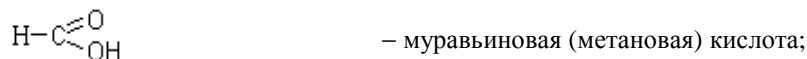
Кетонный или альдегидный характер, свойственный карбонильной группе $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \end{array}$, у карбоксильной группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \end{array}$ не проявляется. Атом кислорода в карбоксиле совершенно одинаков, строение карбоксильной группы кислот и их солей лучше выражается следующими структурами:



По числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трёх- и многоосновные кислоты. Органические кислоты могут быть предельными (насыщенными) – карбоксил связан с алкилом (предельным радикалом), и непредельными (ненасыщенными) – карбоксил связан с непредельным радикалом.

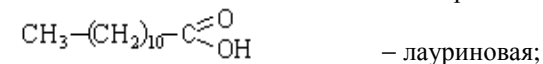
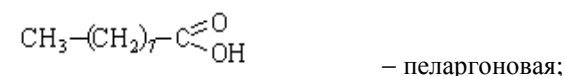
Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}COOH$.

Кислоты с числом углеродных атомов меньше четырёх не имеют изомеров, кислота с четырьмя атомами углерода имеет два изомера. Число изомеров растёт с увеличением длины углеродной цепи:



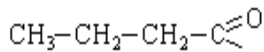
По международной номенклатуре кислоты называют по соответствующим предельным углеводородам с добавлением окончания **-овая** и слова **кислота**, нумерация углеродных атомов цепи начинается с карбоксильной группы.

Тривиальные названия некоторых кислот:



Радикалы кислот – **ацилы** – называют так:



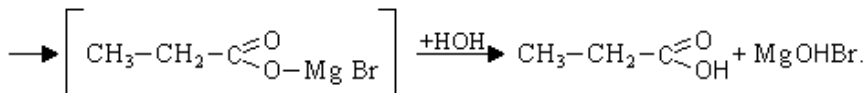
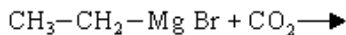
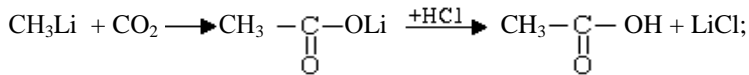


– бутирил (бутаноил).

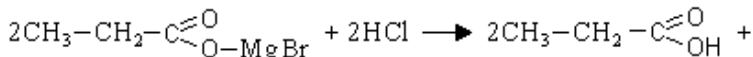
5.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Окисление спиртов, альдегидов, кетонов (см. соответствующие разделы).

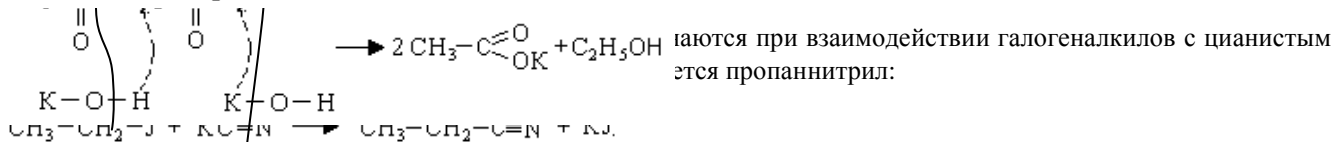
2. Синтез через металлоорганические соединения с CO_2 :



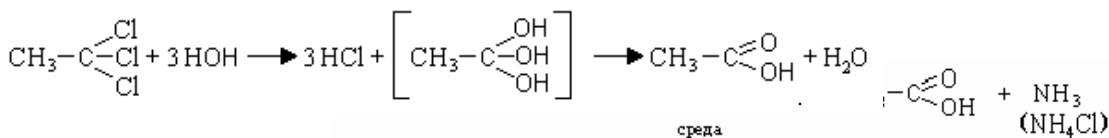
При действии на этилмагнийбромид углекислого газа образуется продукт присоединения, который можно рассматривать как смешанную соль пропановой и бромистоводородной кислот. При гидролизе или при воздействии минеральной кислоты получается соответствующая карбоновая кислота:



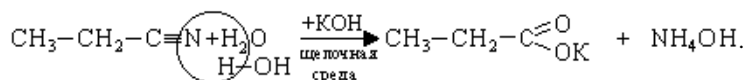
3. I калием:



При нагревании с разбавленными неорганическими кислотами пропаннитрил, присоединяя воду, образует аммиак или



Если нагревать со щелочами, то образуется соль соответствующей карбоновой кислоты и аммиак (гидроксид аммония):

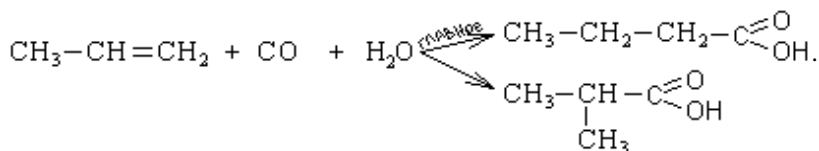


4. Получение кислот при помощи малоновго эфира и ацетоуксусного эфира. Так, при нагревании ацетоуксусного эфира с крепкими щелочами происходит кислотное расщепление:

5. Из галогенопроизводных, когда галогены стоят при одном атоме углерода:

6. В больших масштабах, в промышленности, карбоновые кислоты получают окислением предельных углеводородов при высокой температуре в присутствии или в отсутствии катализаторов. Катализаторами являются металлы, их оксиды и соли. Образуется смесь кислот с различным количеством углеродных атомов.

7. **Оксосинтез** – при взаимодействии этиленовых углеводородов с CO и H₂O–паром:



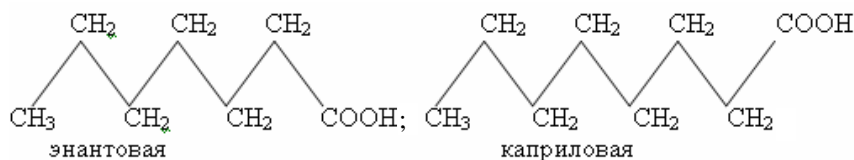
Образуется смесь кислот нормального и изо строения. Катализаторы: тетракарбонилникель Ni(CO)₄, H₃PO₄, температура 300 ... 400°C, давление 200 ... 500 атм.

5.3. СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Низшие кислоты с C₁₋₃ – легкоподвижные бесцветные жидкости, хорошо растворимые в воде, с характерным острым запахом.

Кислоты C₄₋₉ – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с неприятным запахом.

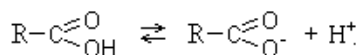
Кислоты от C₁₀ и более – твёрдые вещества, нерастворимые в воде. Плотности муравьиной и уксусной кислот больше единицы, остальных – меньше единицы. Температура кипения кислот возрастает с увеличением молекулярной массы, и кислоты нормального строения кипят при более высокой температуре, чем кислоты изо строения при одном и том же числе углеродных атомов. Для кислот нормального строения с чётным числом углеродных атомов температура плавления выше, чем температура плавления соседних кислот с нечётным числом углеродных атомов. Например, каприловая кислота C₇H₁₅COOH плавится при 16,2°C, а рядом стоящие энантовая C₆H₁₃COOH и пеларгоновая C₈H₁₇COOH имеют соответственно температуры плавления 10,5°C и 12,5°C. Это явление объясняется различным пространственным расположением метильной и карбоксильной групп относительно друг друга. В кислотах чётного ряда они расположены по разные стороны от оси молекулы, а нечётного – по одну сторону:



При более симметричном строении молекул кислот с чётным числом углеродных атомов сильнее взаимодействия в кристаллической решётке и её труднее разрушить при нагревании.

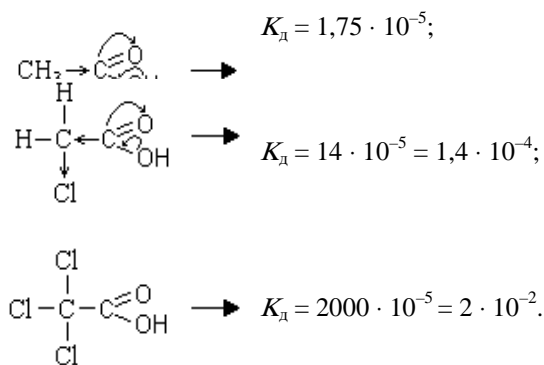
Карбоновые кислоты проявляют кислый характер, атом Н подвижен, так как атом кислорода оттягивает электроны на себя и происходит ослабление связи O–H.

Кислоты слабые, в водном растворе диссоциированы незначительно:

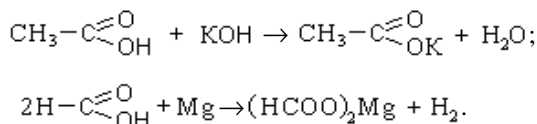


Степень диссоциации и сила кислот зависят от величины и характера радикала при карбоксильной группе: константа диссоциации кислот уменьшается с увеличением углеводородного радикала.

Сила карбоновых кислот увеличивается, если водородные атомы радикала, особенно у соседнего с карбоксильной группой атома углерода, замещаются электрофильными (электроноакцепторными) атомами или группами:

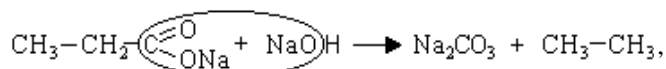


1. **Образование солей.** Карбоновые кислоты образуют соли с активными металлами, их оксидами и гидроксидами:



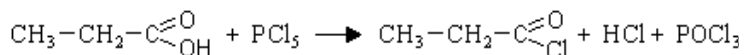
Соли легко гидролизуются и подвергаются пиролизу (см. получение кетонов). При электролизе растворов солей образуются углеводороды:

2. Пиролиз натриевых солей твёрдой щёлочью:



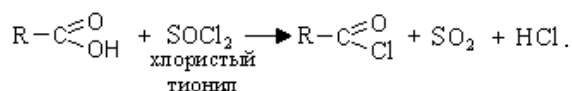
происходит расщепление углеродной цепи, образуется углеводород.

3. Взаимодействие с галогенпроизводными фосфора, при этом образуются галогенангидриды кислот:



хлорангидрид
пропионовой кислоты

Хлорангидриды получают при действии хлористого тионила:

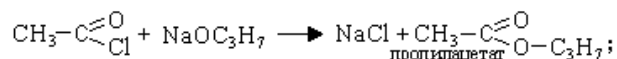


Галогенангидриды очень реакционноспособны:

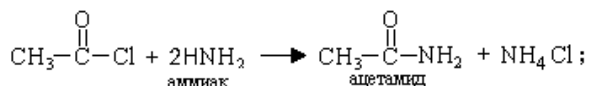
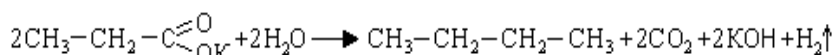
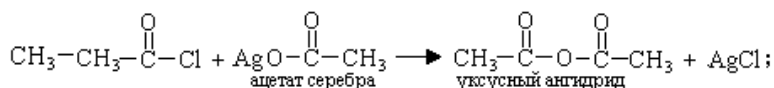
а) они подвергаются гидролизу:



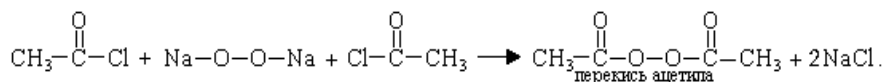
б) при взаимодействии с соединениями, содержащими атом металла или активный атом водорода, происходит замена этих атомов на кислотный остаток. Это реакции *ацилирования*, при которых получают сложные эфиры:



в) образуются ангидриды:



д) образуются пероксиды:

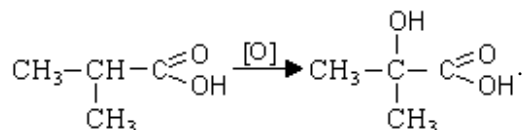


Таким образом, исходя из галогенангидридов кислот можно получить все производные кислот: соли, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, перекиси, нитрилы и т.д. Все эти реакции по своему механизму являются реакциями нуклеофильного замещения.

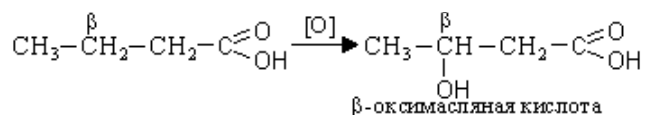
4. Окисление кислот. Предельные кислоты устойчивы к действию окислителей, но муравьиная кислота окисляется:



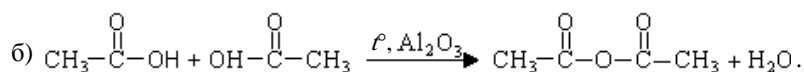
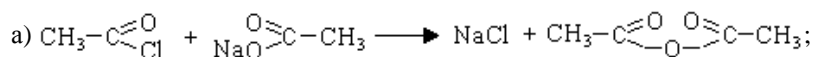
Кислоты с третичным атомом углерода дают оксикислоту:



В живых организмах предельные кислоты с прямой цепью при окислении дают β-оксикислоты, т.е. кислород направляется к атому углерода, отделённому от карбоксила одним атомом углерода. Например, в организме диабетиков масляная кислота переходит в β-оксимасляную:



5. Образование ангидридов кислот при взаимодействии солей кислот с их галогенангидридами или при дегидратации кислот:

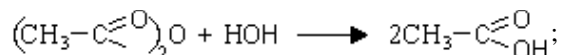


Этот способ применим не для всех кислот. Так получают ангидрид уксусной кислоты. Ангидрид трифторуксусной кислоты получают действием на кислоту сильного водоотнимающего средства, например P_2O_5 . Этот способ более универсален. Для получения смешанного ангидрида берут соответствующие производные разных кислот. Например, натриевая соль масляной кислоты с хлористым ацетилом образует уксусномасляный ангидрид.

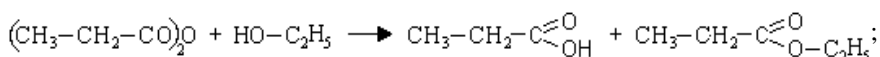
Ангидриды низших кислот – легкоподвижные жидкости с острым запахом, в воде плохо или совсем нерастворимы.

Ангидриды обладают большой химической активностью:

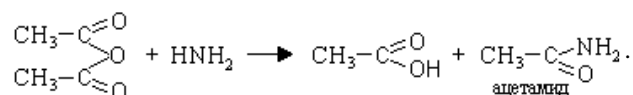
а) они гидролизуются:



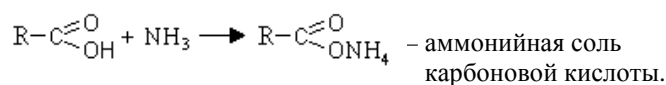
б) со спиртами дают смесь кислоты и сложного эфира:



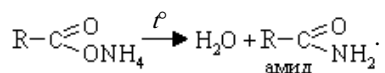
в) с аммиаком дают смесь кислоты и её амида:



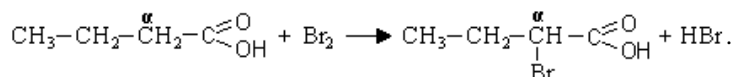
6. Амиды получают из аммонийных солей карбоновых кислот (пары кислот вместе с аммиаком пропускают над дегидратирующим катализатором):



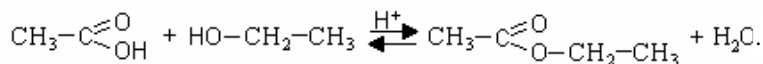
При нагревании отщепляется вода, образуется амид:



7. Галогенирование. При действии хлора или брома в присутствии переносчиков галоидов (PCl_3 , J_2 и др.) на предельные кислоты или их хлорангидриды происходит замещение α -водородных атомов. Карбоксильная группа, так же как и карбонильная, усиливает реакционную способность α -водородных атомов:



8. Образование сложных эфиров со спиртами в присутствии минеральных кислот:



Гидроксил отщепляется от кислоты, водород – от спирта.

5.4. ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Муравьиная кислота $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ – жидкость с резким запахом, при попадании на кожу вызывает ожоги. Вдыхание её паров вызывает сильное раздражение дыхательных путей. Применяется в текстильной промышленности при крашении тканей, в ряде процессов органического синтеза, в частности, для получения щавелевой кислоты, в кожевенном производстве (для промывки шкур после обработки известью), для дезинфекции бродительных чанов в консервном, спиртовом, пивоваренном производствах, для приготовления катализаторов, в медицине.

Уксусная кислота $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ при $16,6^\circ\text{C}$ застывает в кристаллическую массу, напоминающую кристаллы льда, поэтому такую кислоту называют ледяной. Она обладает характерным острым запахом, смешивается с водой в любом соотношении.

Ледяная уксусная кислота является растворителем многих органических веществ. Водные растворы поступают в продажу под названием уксуса (3 ... 5%-ный раствор) и уксусной эссенции (70 ... 80%-ный раствор). Ледяная и

концентрированная уксусная кислота вызывают ожоги на коже. Применяется как приправа к пище, как консервирующее вещество, для получения сложных эфиров, уксусного ангидрида, используемого при изготовлении ацетатного волокна; для получения монохлоруксусной кислоты в производстве гербицидов; для синтеза душистых веществ и растворителей; в кожевенной, текстильной, лакокрасочной промышленности; в медицинской промышленности.

Пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ применяется в синтезе консервантов, гербицидов, полимеров.

Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, **стеариновая** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ **кислоты**, их получают при гидролизе жиров. Их соли называются мылами. Стеарин (смесь твёрдых стеариновой и пальмитиновой кислот с небольшой добавкой парафина) идёт на производство стеариновых свечей. Натриевые и калиевые мыла хорошо растворимы в воде и хорошо «мылятся». Пальмитиновая кислота – главная составная часть пчелиного воска и спермацета.

6. ЭФИРЫ

6.1. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

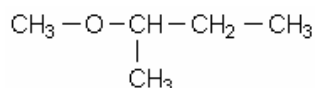
Общая формула R-O-R или $\text{R}'\text{-O-R}''$. Простые эфиры с разными радикалами называются смешанными. По общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ простые эфиры изомерны спиртам. Их изомерия и номенклатура обусловлены характером радикалов.

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ – диметилловый эфир, или метоксиметан;

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ – метилэтиловый эфир, или метоксиэтан;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ – диэтиловый эфир, или этоксиэтан.

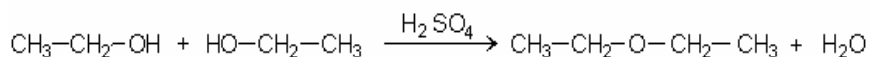
Радикалы: $\text{CH}_3\text{O-}$ метокси, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ этокси.



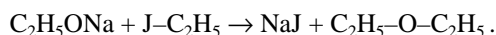
метил-втор-бутиловый эфир, или 2-метоксибутан

6.1.1. Получение эфиров

1. Дегидратация спиртов под влиянием минеральных кислот:



2. Реакция Вильямсона – реакция галогенпроизводных с алкоголятами:

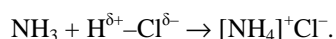
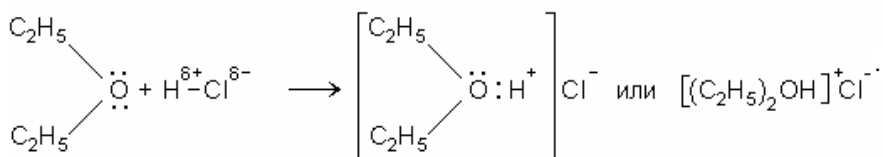


6.1.2. Свойства эфиров

Диметилловый и метилэтиловый эфиры – газы; все остальные простые эфиры – жидкости, кипящие при более низких температурах, чем соответствующие спирты, что связано с отсутствием водородных связей между молекулами эфиров.

Эфиры плохо растворимы в воде, их плотность ниже единицы, они обладают характерным, зачастую приятным запахом.

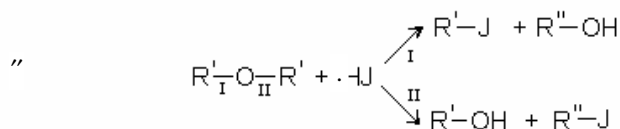
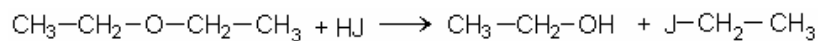
1. Образование оксониевых соединений (присоединение кислоты): протон кислоты присоединяется к кислороду эфира за счёт его неподелённых электронов:



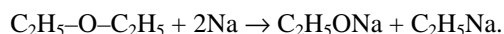
По аналогии с солями аммония эти кислородсодержащие соединения называются оксониевыми – соли оксония.

2. Ацидолиз. Концентрированные кислоты: H_2SO_4 , HJ или FeCl_3 в уксусном ангидриде – расщепляют простые эфиры:

;



3. Реакция Шорыгина. Металлический натрий при нагревании расщепляет простые эфиры:



Из простых эфиров наибольшее значение имеет диэтиловый эфир, часто называемый просто эфиром, и получаемый дегидратацией этилового спирта. Это бесцветная прозрачная жидкость с приятным запахом; он мало растворим в воде, со спиртом смешивается в любых соотношениях; легко испаряется и воспламеняется, поэтому при работе с эфиром следует соблюдать осторожность.

Он находит разностороннее применение, особенно в качестве хорошего растворителя. В медицине его употребляют для наркоза и усиления сердечной деятельности.

Известны эфиры с предельными и непредельными этиленовыми и ацетиленовыми радикалами. Например, винилэтиловый эфир: $\text{CH}_2=\text{CH-O-C}_2\text{H}_5$.

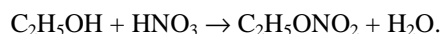
6.2. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

В сложных эфирах минеральных кислот атом кислорода связан с одним спиртовым остатком (алкилом) и одним остатком минеральной кислоты.

По строению эфиры напоминают соли кислот. Эфиры азотной кислоты – нитраты (K-ONO_2 – нитрат К, $\text{CH}_3\text{-ONO}_2$ – метилнитрат), азотистой – нитриты (метилнитрит – CH_3ONO), серной – сульфаты (K_2SO_4 – сульфат К, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ – диметилсульфат). Эфиры минеральных кислот могут быть средние и кислые.

Общими способами получения сложных эфиров минеральных кислот являются:

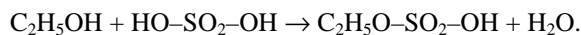
1. Этерификация – действие кислоты на спирт. Нитраты получают действием чистой HNO_3 на спирты:



этилнитрат

Все нитраты взрывчатые вещества и применяются для производства взрывчатых веществ.

Кислые эфиры получают взаимодействием спиртов с серной кислотой:

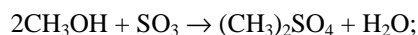


этилгидросульфат

Кислые эфиры минеральных кислот являются промежуточными продуктами для синтеза спиртов, этиленовых углеводов и эфиров.

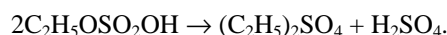
Средние эфиры получают:

а) взаимодействием спиртов с олеумом:



диметилсульфат

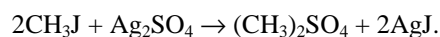
б) нагреванием кислых эфиров:



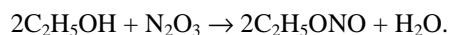
диэтилсульфат

Диметилсульфат очень токсичен, применяется в органическом синтезе.

2. Взаимодействие галогенпроизводных алкилов с солями минеральных кислот (обычно с серебряными):



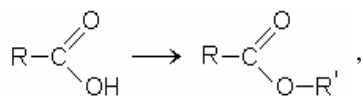
3. Взаимодействие спиртов с ангидридами или галоидангидридами минеральных кислот:



Особое место занимают сложные эфиры фосфористой, фосфорной и замещённых фосфорных кислот, которые играют большую роль в процессах жизнедеятельности организмов и являются эффективными ядохимикатами.

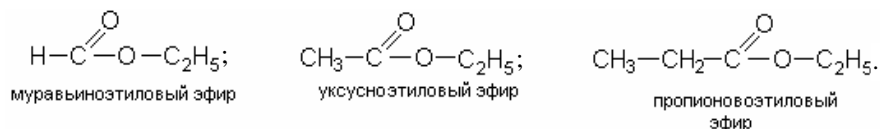
6.3. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Сложные эфиры карбоновых кислот можно рассматривать как продукты замещения гидроксила кислоты на спиртовой остаток:



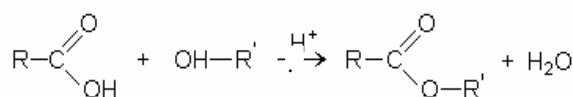
а также как производные спиртов и как смешанные ангидриды кислот и спиртов.

Названия сложных эфиров производятся от названий тех кислот и спиртов, которые образуют эфиры:



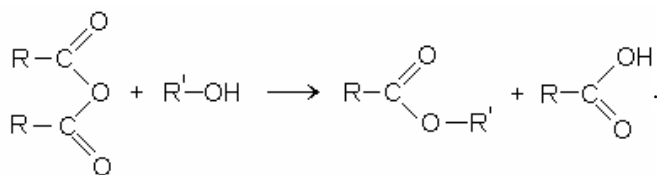
6.3.1. Получение эфиров

1. Реакция этерификации (взаимодействие спирта с кислотой):

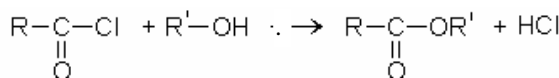


Реакция катализируется ионами водорода. Скорость реакции наибольшая для первичных спиртов, а третичные спирты с карбоновыми кислотами непосредственно не взаимодействуют.

2. Взаимодействие ангидридов кислот со спиртами:



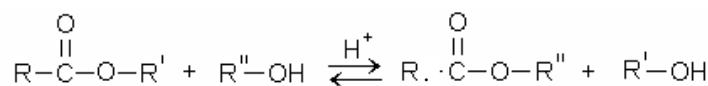
3. Взаимодействие галогенангидридов кислот со спиртами:



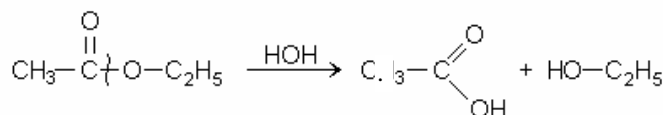
6.3.2. Свойства сложных эфиров

Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов – жидкости с освежающим фруктовым запахом. Они легче воды. Употребляются для отдушки напитков, для изготовления «фруктовых эссенций». Многие эфиры используются как растворители, особенно для лаков (уксусноэтиловый, уксуснобутиловый, уксусноизоамиловый). Все сложные эфиры хорошо растворимы в спирте и диэтиловом эфире.

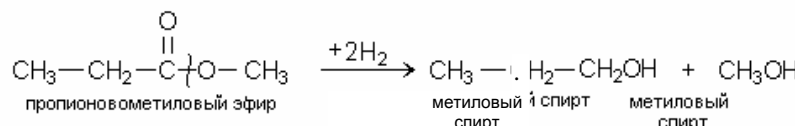
1. Сложные эфиры карбоновых кислот способны к переэтерификации спиртами в кислой среде:



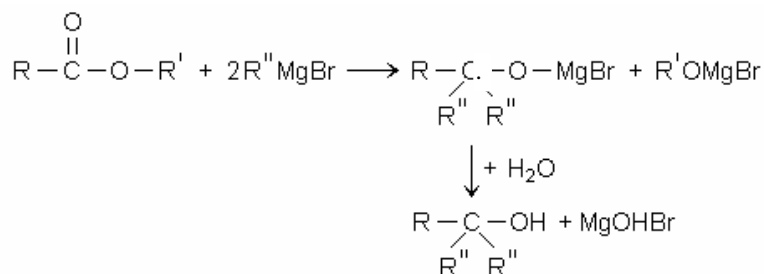
2. Гидролиз, или омыление, происходит при действии водных растворов щелочей или минеральных кислот, при этом происходит распад на молекулы исходной кислоты и спирта:



3. Восстановление сложных эфиров приводит к образованию двух спиртов: один из них по числу углеродных атомов соответствует исходной кислоте, а другой – спирту, входящему в состав сложного эфира:

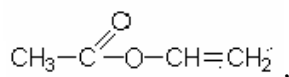


4. С магнийорганическими соединениями образуют третичные спирты:

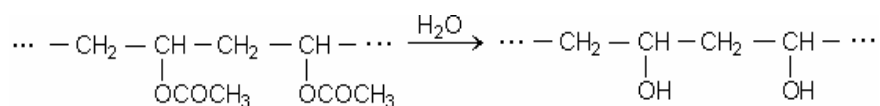


Уксусноэтиловый эфир $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, или этилацетат – бесцветная легколетучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$) с приятным запахом. Применяется в качестве растворителя и промежуточного вещества для синтеза различных органических соединений.

Уксусновиниловый эфир



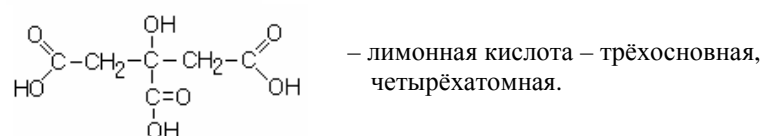
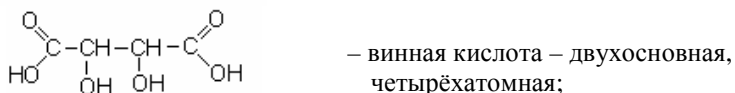
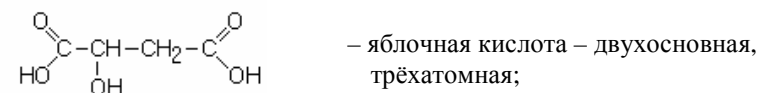
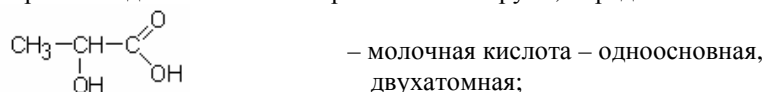
или винилацетат – жидкость, обладающая слезоточивым действием ($t_{\text{кип}} = 73^\circ\text{C}$). Применяется в производстве пластических масс. Он легко полимеризуется в поливинилацетат, который гидролизуется в поливиниловый спирт:



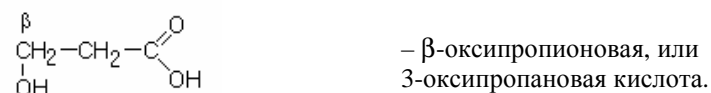
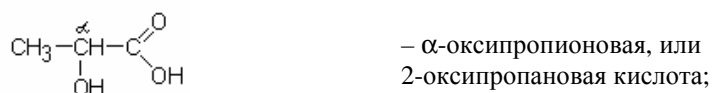
7. ОКСИКИСЛОТЫ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Оксикислоты – это карбоновые кислоты с одной или несколькими гидроксильными группами при других атомах углерода. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислоты. По числу гидроксильных групп, включая и те, которые находятся в составе карбоксильных групп, определяют *атомность* оксикислот.



Простейшие оксикислоты называют по их природным источникам (например, молочная, лимонная). Часто эти соединения называют как оксипроизводные соответствующих карбоновых кислот, а взаимное положение гидроксильных и карбоксильных групп обозначают буквами греческого алфавита:

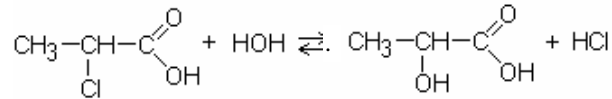


По международной номенклатуре названия оксикислот производят от названия карбоновых кислот, при этом к названию прибавляется характерная для спиртов приставка **окси** (гидрокси). Нумерация начинается с карбоксильной группы.

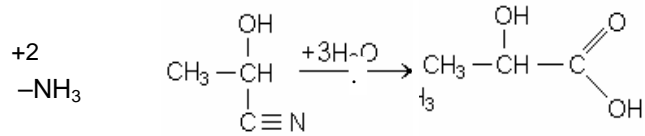
7.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИКИСЛОТ

Оксикислоты можно получить из кислот введением гидроксильной группы и из спиртов введением карбоксильной группы.

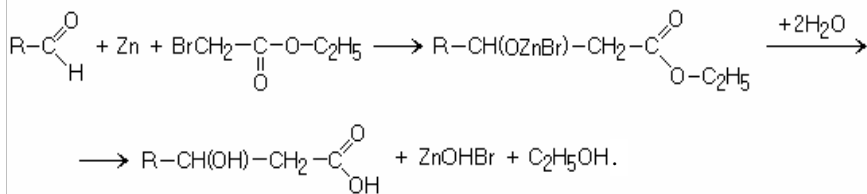
1. Получение оксикислот из галогензамещённых кислот гидролизом – удобный способ для синтеза α-оксикислот:



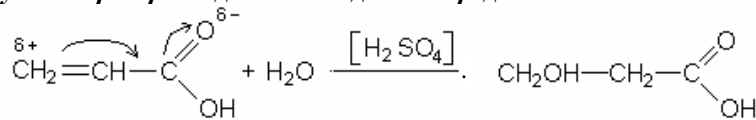
2. Омыление (гидролиз) оксинитрилов – один из способов получения α-оксикислот:



3. β-оксикислоты получают из эфиров галогензамещённых кислот по реакции Реформатского. Действием Zn на смесь эфира галогензамещённой кислоты и альдегида или кетона получают промежуточный продукт (цинковый алкоколят эфира β-оксикислоты), который гидролизуется и даёт оксикислоту:



4. β-оксикислоты образуются при присоединении воды к непредельным кислотам:

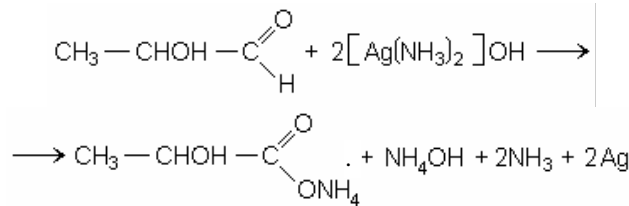


акриловая кислота

β-оксипропионовая кислота

Направление присоединения воды определяется влиянием карбоксильной группы на поляризацию двойной связи: конечный углеродный атом оказывается более положительным.

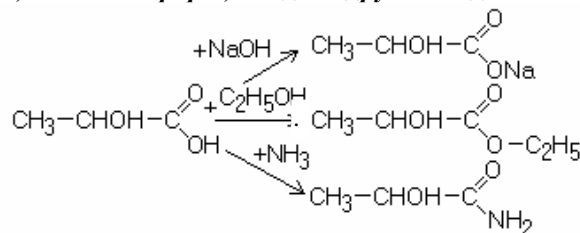
5. Окисление оксиальдегидов и гликолей, например, аммиачным раствором оксида серебра. Получают оксикислоты с различным строением в зависимости от положения соответствующих групп в исходном соединении.



7.3. СВОЙСТВА ОКСИКИСЛОТ

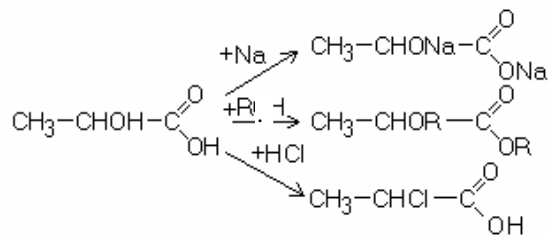
Оксикислоты – это жидкости, а большей частью кристаллические вещества. Растворимы в воде лучше, чем соответствующие карбоновые кислоты. Оксикислоты проявляют свойства кислот и спиртов.

1. Как кислоты они дают соли, сложные эфиры, амиды и другие соединения:



Оксикислоты обнаруживают более сильно выраженные кислотные свойства по сравнению с карбоновыми кислотами с тем же числом углеродных атомов.

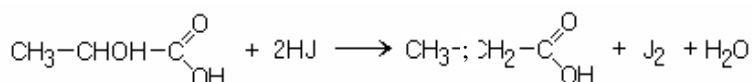
2. Как спирты оксикислоты образуют алкоколяты, простые эфиры, замещают гидроксил галогеном:



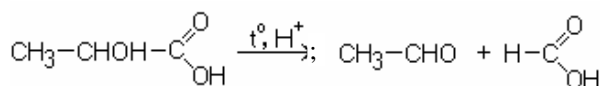
Вступление в реакцию спиртового или кислотного гидроксила определяется природой выбираемого реагента и условиями реакции. При действии галогенводородов замещается галогеном только спиртовой гидроксил, а при действии PCl_5 – и кислотный, и спиртовой. При действии щёлочей сначала получаются соли кислот, а потом могут образоваться и алколаты.

3. Специфические свойства. Гидроксильная и карбоксильная группы в молекулах оксикислот влияют друг на друга. Особенно велико это влияние, когда группы находятся в α -положении по отношению друг к другу. α -оксикислоты обнаруживают специфические реакции, обусловленные взаимодействием гидроксильной и карбоксильной группы:

1) α -оксикислоты восстанавливаются в карбоновые кислоты, например при действии HJ :

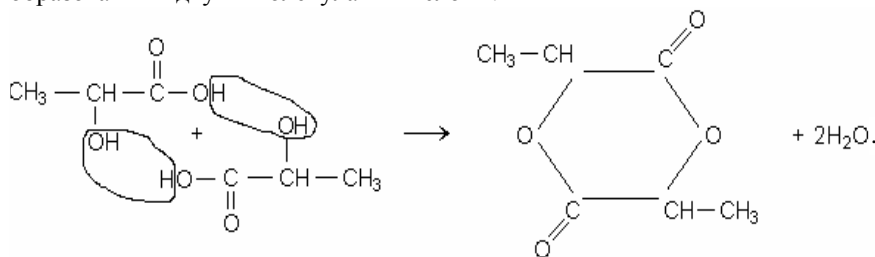


2) при кипячении с разбавленными кислотами α -оксикислоты расщепляются с выделением муравьиной кислоты:

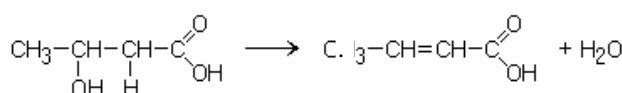


3) реакция отщепления воды позволяет отличить α -, β -, γ -оксикислоты.

α -оксикислоты при нагревании отщепляют воду с образованием *лактидов*, т.е. циклических сложных эфиров, образованных двумя молекулами кислоты:

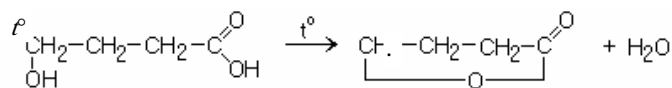


β -оксикислоты, теряя H_2O , дают непредельные кислоты:



Такое направление дегидратации связано с повышенной подвижностью водородных атомов в соседстве с карбоксильной группой.

γ и δ -оксикислоты дают при нагревании *лактоны*, т.е. внутренние сложные эфиры. Реакция открыта А.М. Зайцевым:



γ -оксибутановая
кислота

лактон

Важнейшим представителем одноосновных двухатомных оксикислот является молочная: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C(=O)OH}$. Она

встречается в природе в трёх формах, отличающихся отношением к плоскополяризованному свету.

Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света вправо (по часовой стрелке), называется правовращающей или (+) – молочной кислотой (*d* – молочной кислотой). Она выделяется из мышц животных (мясомолочная).

Молочная кислота, вращающая плоскость поляризации света влево (против часовой стрелки), – левовращающая (–) или *l* – молочная кислота. Получается при ферментации сахарозы определённого вида бактериями *Bacillus acidilactici*.

Это оптически активные или оптически деятельные соединения. Изомеры, отличающиеся только знаком вращения, называются **оптическими антиподами**.

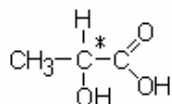
Молочная кислота, полученная из кислого молока или синтетически, не влияет на поляризованный свет. Эта кислота состоит из равных количеств правой и левой форм и называется оптически недеятельной, неактивной (\pm – молочной кислотой).

Равные количества правого и левого изомеров одного и того же вещества могут дать недеятельное молекулярное соединение – *рацемат*. Рацемат молочной кислоты образуется при скисании молока, квашении капусты.

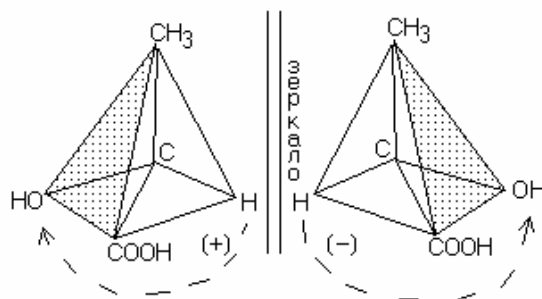
Вещества, вращающие плоскость поляризации только в твёрдом состоянии, кристаллизуются в виде асимметрических кристаллов. Зеркальное изображение их кристаллов не совпадает с оригиналом. Отдельные молекулы этих веществ симметричны, имеют плоскость или ось симметрии.

Вещества, вращающие плоскость поляризации независимо от физического состояния, имеют асимметрически построенные молекулы.

В 1874 г. Вант-Гофф и Лебелль отметили, что все оптически активные вещества содержат в своих молекулах хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя различными группами. Такие атомы называются **асимметрическими** (в формулах их отмечают *).

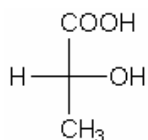


Молекулы (+) и (-) молочных кислот по пространственному строению являются зеркальными отражениями друг друга. Молекула в форме тетраэдрической модели:

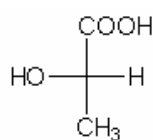


Правая модель не совмещается с левой при наложении: группы CH_3 и COOH совпадают, а H и OH – нет. Переход от H к OH в правовращающей модели идёт через COOH по часовой стрелке, а в левовращающей модели против часовой стрелки. (Это похоже на несовмещение правой и левой рук, которые так же можно рассматривать как предмет и его зеркальное изображение. При наложении правая рука не совпадает с левой при скольжении в плоскости).

При изображении оптически деятельных соединений пользуются **проекционными формулами**, представляющими собой проекции тетраэдрических моделей соответствующих молекул на плоскость чертежа:



(-) – молочная кислота

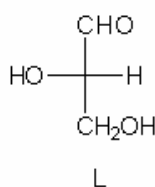
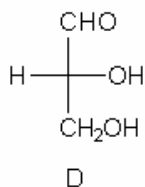


(+) – молочная кислота

Изменять положение проекционных формул, налагать их друг на друга можно только перемещая их в плоскости чертежа. При изображении проекционных формул принимается, что группы, расположенные сверху и снизу, находятся за плоскостью чертежа, а группы, расположенные слева и справа, – перед плоскостью чертежа. Поэтому формулы нельзя поворачивать в плоскости чертежа на 90° , а можно поворачивать на 180° .

Оптические активные соединения можно химическим путём превращать друг в друга без нарушения конфигурации асимметрических центров.

Розанов (1906) предложил использовать в качестве относительного стандарта правовращающий (+) глицериновый альдегид, которому произвольно приписали конфигурацию D:



Соответственно левовращающий антипод обозначили буквой L.

Эксперимент показал, что левовращающая молочная кислота соответствует по конфигурации D-глицериновому альдегиду, т.е. является D (-) – молочной кислотой.

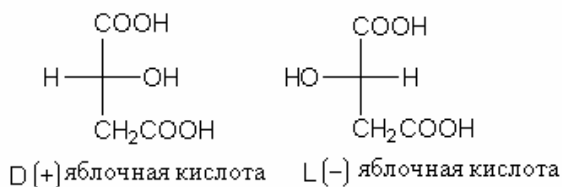
В 1951 г. рентгеноскопически было показано, что выбор конфигурации глицеринового альдегида был правилен.

Для обозначения конфигурации оптически активных веществ принято пользоваться латинскими буквами D и L; вращение вещества обозначают буквами *d* и *l*, либо предпочтительнее, (+) и (-).

Оптические изомеры, антиподы, имеют одинаковые физико-химические свойства, но отличаются оптическими свойствами.

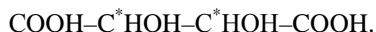
Оптическая деятельность наблюдается и тогда, когда в молекулах вещества нет асимметрических атомов, но они в целом асимметричны (не имеют плоскости или других элементов симметрии). В этом случае говорят о **молекулярной асимметрии**.

Яблочная кислота:

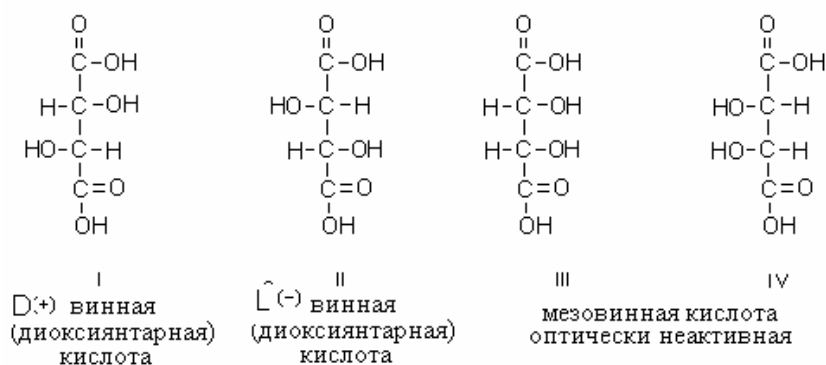


В природе распространена левая яблочная кислота (незрелая рябина, яблоки, виноград, барбарис). (+) – яблочная кислота получается восстановлением *d*-винной кислоты и отличается от *l* – яблочной кислоты только знаком вращения плоскости поляризации света.

Винная, или диоксиянтарная, кислота имеет два асимметрических атома углерода. Каждому асимметрическому атому отвечают два антипода и один рацемат:



Общая формула количества оптических изомеров $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Для диоксиянтарной кислоты можно ожидать существования четырёх оптически деятельных изомеров и двух рацематов. Оптически деятельные изомеры винных кислот изображены следующим проекционными формулами:



Если проекцию I повернуть на 180° вокруг оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, и наложить на проекцию II, то совпадут карбоксильные группы, а H и OH не совпадут. Это свидетельствует о том, что проекции I и II принадлежат разным молекулам.

Такая же операция с формулами III и IV показывает, что эти вещества идентичны, и вместо ожидаемых четырёх соединений существуют только три плюс рацемат (из первых двух стереоизомеров – пространственных изомеров). Стереоизомер III недеятелен в следствии внутренней компенсации вращения. Вращение, вызываемое верхним тетраэдром, уничтожается противоположным по знаку и равным по величине вращением, обусловленным нижним тетраэдром.

Первые две кислоты называются D- и L-винными, изомер III называется *мезовинной* кислотой. Рацемат из первых двух изомеров – *виноградная* кислота. По отношению к этим кислотам мезовинная кислота является так называемым *диастереомером*, но не их антиподом.

Винные кислоты получают синтетическими методами или из природных веществ.

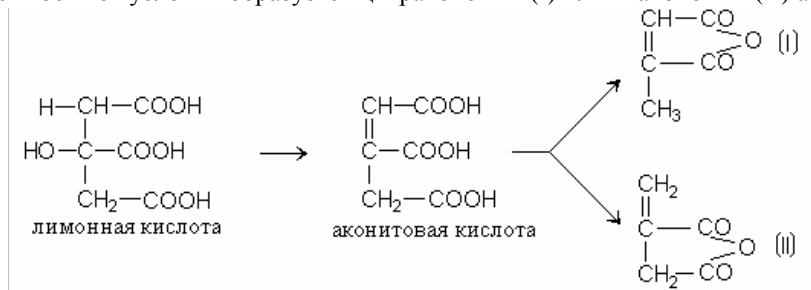
Правовращающая винная кислота, или виннокаменная, легко растворима в воде, в виде винного камня (кислая калиевая соль) образуется при приготовлении вина из винограда, широко распространена в природе (виноград, рябина). Применяется в пищевой промышленности, в красильном деле.

Соли винной кислоты, например – сегнетова соль $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$, применяются в радиотехнике, в аналитической химии. Двойная соль калия и антимонила известна в медицине и в протравном крашении под названием рвотного камня $2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}\cdot(\text{SbO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

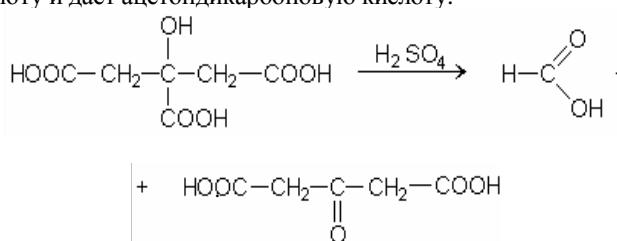
Левовращающая винная кислота получается при разделении рацемической виноградной кислоты. Обе оптически деятельные кислоты при продолжительном нагревании их растворов дают рацемическую виноградную кислоту, при этом образуется некоторое количество мезовинной кислоты. Виноградная кислота отличается по свойствам от винных кислот. Мезовинная кислота образуется из других изомеров при продолжительном кипячении их растворов с едкими щелочами. Это наиболее устойчивая форма винных кислот.

Лимонная кислота широко распространена в природе, содержится в свёкле, малине, крыжовнике, винограде, в лимонах её 6 ... 7%. Образует кристаллы состава $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Получают её одним из видов брожения глюкозы или из махорки.

При нагревании лимонная кислота ведёт себя как β -оксикислота, превращаясь в аконитовую кислоту. При перегонке теряет воду и CO_2 и в зависимости от условий образуется цитраконовый (I) или итаконовый (II) ангидриды.



При действии серной кислоты лимонная кислота ведёт себя как α -оксикислота: отщепляет муравьиную кислоту и даёт ацетондикарбоновую кислоту:



Лимонная кислота широко применяется в пищевой промышленности, в медицине и других областях.

8. АМИНОКИСЛОТЫ

Соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и amino-группы, называются *аминокислотами*.

8.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА

Классификация:

1. По характеру радикала (алифатические, ароматические и гетероциклические).

2. По числу функциональных групп:

а) моноаминомонокарбоновые;

б) моноаминодикарбоновые;

в) диаминомонокарбоновые.

3. По взаимному положению функциональных групп: α , β , γ , δ и т.д.

4. По способности синтезироваться в живых организмах:

а) заменимые – такие, которые могут синтезироваться в организме;

б) незаменимые – не способны синтезироваться организмом и должны поступать с пищей.

Аминокислоты, являющиеся структурными единицами белка, наиболее важные. В составе белков их обнаружено около 30, из них постоянно встречающихся – 20, остальные – иногда встречающиеся.

Все постоянно встречающиеся аминокислоты имеют тривиальные названия, которые приведены в таблице.

Таблица

Полное название	Обозначение	Формула	Дополнительные сведения
Глицин (гликокол, аминоксусная кислота)	Гли, G	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, оптически неактивная, заменимая кислота
Аланин (α -аминопропионовая кислота)	Ала, A	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, заменимая кислота

Валин (α -аминоизовалериановая кислота)	Вал, V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, незаменимая кислота
Лейцин (α -аминоизокапроновая кислота)	Лей, L	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, незаменимая кислота
Изолейцин (α -амино- β -метилвалериановая кислота)	Иле, I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, незаменимая кислота

Продолжение таблицы

Полное название	Обозначение	Формула	Дополнительные сведения
Серин (α -амино- β -гидроксипропионовая кислота)	Сер, S	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, заменимая кислота
Треонин (α -амино- β -гидроксимасляная кислота)	Тре, T	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, ациклическая, незаменимая кислота
Цистеин (α -амино- β -тиолпропионовая кислота)	Цис, C	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Моноаминомонокарбоновая, незаменимая кислота, содержащая серу
Метионин (α -амино- γ -метилтиомаляная кислота)	Мет, M	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Моноаминомонокарбоновая, незаменимая кислота, содержащая серу
Фенилаланин (α -амино- β -фенилпропионовая кислота)	Фен, F	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \backslash \quad // \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Моноаминомонокарбоновая, ароматическая, незаменимая кислота
Тирозин (α -амино- β -пара-гидроксифенил-пропионовая кислота)	Тир, Y	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad // \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Моноаминомонокарбоновая, ароматическая, незаменимая кислота

Продолжение таблицы

Триптофан (α -амино- β -индолилпропионовая кислота)	Три, W	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \backslash \quad // \\ \text{CH} \quad \text{NH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Моноаминомонокарбоновая, ароматическая, гетероциклическая, незаменимая кислота
Гистидин (α -амино- β -имидазолилпропионовая кислота)	Гис, H	$\begin{array}{c} \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \backslash \quad // \\ \text{CH} \quad \text{NH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Моноаминомонокарбоновая, гетероциклическая, незаменимая кислота
Пролин (пирролидин- α -карбоновая кислота)	Про, P	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	Монокарбоновая иминокислота, гетероциклическая, заменимая кислота
Оксипролин (пара-гидрокси-пирролидин- α -карбоновая кислота)	О-про, O	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	Монокарбоновая иминокислота, гетероциклическая, заменимая кислота

Аспарагиновая кислота (аминоянтарная кислота)	Асп, D		Моноаминодикарбоновая, ациклическая, заменимая кислота
Аспарагин (амид аминоянтарной кислоты)	Асп, N		Амид моноаминодикарбоновой заменимой кислоты

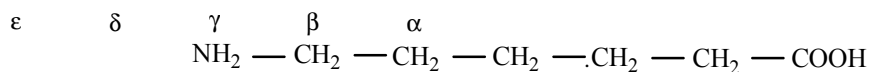
Продолжение таблицы

Полное название	Обозначение	Формула	Дополнительные сведения
Глютаминовая кислота (α -аминоглутаровая кислота)	Глу, E		Моноаминодикарбоновая, ациклическая, заменимая кислота
Глютамин (амид аминоглутаровой кислоты)	Глн, Q		Амид моноаминодикарбоновой ациклической заменимой кислоты
Лизин (α , ϵ -диаминокапроновая кислота)	Лиз, K		Диаминомонокарбоновая, ациклическая, незаменимая кислота
Аргинин (α -амино- δ -гуанидинвалериановая кислота)	Арг, R		Диаминомонокарбоновая, ациклическая, заменимая кислота
Орнитин (α , δ -диаминовалериановая кислота)	Орн		Диаминомонокарбоновая, ациклическая, заменимая кислота; в составе белков встречается редко

Таблица

Характеристика	Моносахариды	Дисахариды	Полисахариды
Состав молекулы	Одна молекула моносахарида	Образованы двумя молекулами моносахарида	Образованы большим числом молекул моносахаридов (и их производных)
Брутто-формула	$C_nH_{2n}O_n$ ($n = 3 - 9$)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Структурно-графическая формула			
Свойства	Сладкие на вкус; хорошо растворяются в воде	Сладкие на вкус; хорошо растворяются в воде	Несладкие; не растворяются в воде
Основные представители	Глюкоза и фруктоза (C_6); рибоза и дезоксирибоза (C_5)	Сахароза; мальтоза; лактоза; целлобиоза	Крахмал и клетчатка в растениях; гликоген в тканях человека и животных; гиалуроновая кислота; гепарин; хитин насекомых

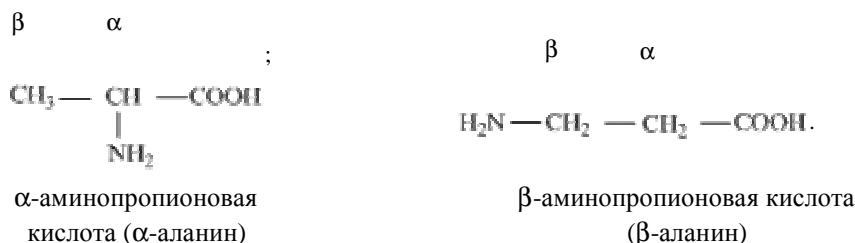
Называя аминокислоту по рациональной номенклатуре, слово «амино» ставят перед тривиальным названием карбоновой кислоты, а положение аминогруппы обозначают буквами греческого алфавита:



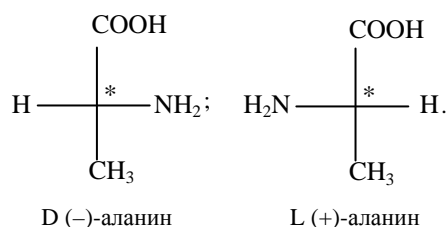
ϵ – аминокaproновая кислота

Международная система ИЮПАК предусматривает название аминокислоты с цифровым указанием положения функциональных групп в главной цепи, например: серин – это 2-амино-3-гидроксипропановая кислота; метионин – 2-амино-4-метилтиобутановая кислота; ϵ -аминокaproновая кислота – 6-аминогексановая кислота.

Изомерия аминокислот зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α -, β -, γ -, и т.д. аминокислоты):



Кроме того, все природные аминокислоты, кроме аминокислоты, содержат асимметрические атомы углерода, поэтому они имеют оптические изомеры (антиподы). Различают D- и L-ряды аминокислот:



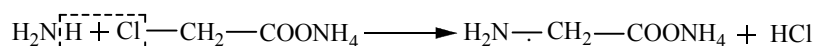
Следует отметить, что все аминокислоты, входящие в состав белков, относятся к L-ряду.

Аминокислоты противоположной D-конфигурации входят в состав некоторых микроорганизмов, например, в бактерии сибирской язвы, антибиотиков, т.е. необычных, не имеющих широкого распространения форм жизни и их продуктов.

8.2. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

1. Гидролиз белковых веществ. При этом образуется сложная смесь различных аминокислот, но в основном α -аминокислот. В настоящее время разработаны методы, позволяющие выделять из этой смеси отдельные аминокислоты в чистом виде.

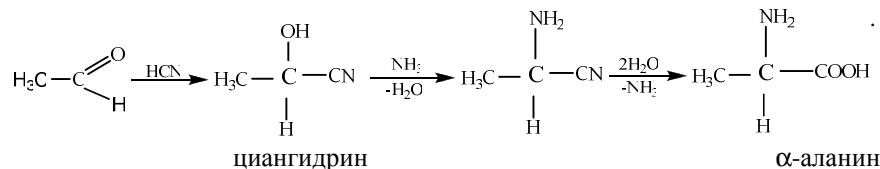
2. Действие аммиака на соль галогензамещённых карбоновых кислот:



Реакцию проводят с избытком аммиака, так как вначале образуется аммониевая соль галогензамещённой кислоты. Это общий путь синтеза аминокислот любого строения.

3. Получение α -аминокислот:

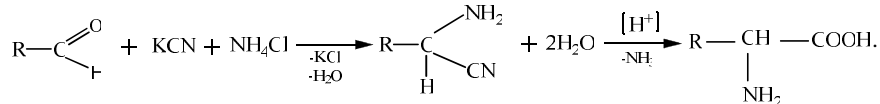
а) действие аммиака на α -гидросинитрилы (циангидринный метод):



С помощью этой реакции можно перейти от альдегидов и кетонов к аминокислотам;

б) метод Зелинского:

цианид аммония – неустойчивое соединение, поэтому его получают в момент реакции:

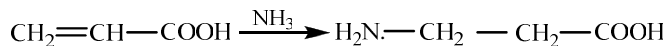


4. Получение β -аминокислот:

а) метод Родионова – конденсация альдегидов с малоновой кислотой в присутствии NH_3 :



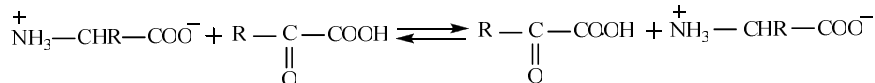
б) присоединение аммиака к ненасыщенным кислотам:



β-аминопропионовая кислота

Такое присоединение идёт против правила Марковникова, но в соответствии с теорией взаимного влияния.

5. Переаминирование – основная реакция при синтезе α-аминокислот в организме:

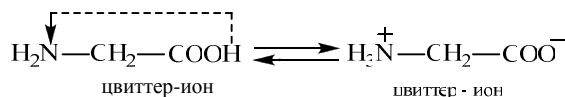


Катализаторами и участниками этого процесса являются ферменты (аминотрансферазы) и кофермент пиридоксальфосфат, который служит переносчиком аминогруппы.

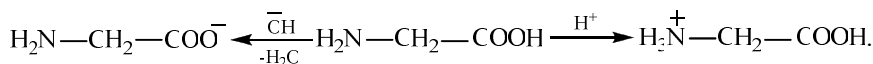
8.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты – бесцветные, кристаллические вещества с высокой температурой плавления (230 ... 280°C). Многие из них хорошо растворимы в воде и практически нерастворимы в спирте и диэтиловом эфире, что указывает на солеобразный характер этих веществ. Реакция водных растворов одноосновных аминокислот близка к нейтральной (рН 6,8), так как аминогруппа ионизирована в несколько меньшей степени, чем карбоксильная группа. Кислоты L-ряда горькие или безвкусные, кислоты D-ряда – обычно сладкие.

Моноаминокарбоновые кислоты представляют собой *внутренние соли*, которые образуются при переходе протона от карбоксильной группы к аминогруппе:



Такие соли называются *диполярными ионами* (соли с двумя противоположными зарядами). Эти ионы в кислой среде (рН < 7) ведут себя как катионы (подавляется диссоциация по карбоксильной группе), а в щелочной среде (рН > 7) – как анионы:



Поэтому в ИК-спектрах нейтральных растворов аминокислот нет полос поглощения, соответствующих свободным амино- и карбоксильным группам. Но если этот раствор подкислить, то появляется полоса поглощения, характерная для карбоксильной группы. При добавлении к раствору щелочи, наоборот, регистрируется полоса, соответствующая аминогруппе.

На основании изложенного ясно, что константы кислотности и основности для аминокислот – довольно малые величины. Например, для аминокислоты $K_a = 1,6 \cdot 10^{-10}$, а $K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$. Для большинства карбоновых кислот и алифатических аминов эти константы равны соответственно 10^{-5} и 10^{-4} .

Значение рН, при котором молекула аминокислоты электронейтральна, называют изоэлектрической точкой и обозначают рI. Изоэлектрическую точку определяют по соотношению $pI = 0,5 (pK_a + pK_b)$.

8.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты проявляют свойства, характерные как для кислот, так и для аминов.

Реакции по карбоксильной группе, если аминогруппа защищена, протекают обычно: легко образуются соли, сложные эфиры, амиды, гидразиды, азиды, тиоэфиры, галогенангидриды, смешанные ангидриды и т.д. Эфиры аминокислот под действием натрия или магнийорганических соединений превращаются в аминокислоты. При сухой перегонке в присутствии Ва(ОН)₂ аминокислоты декарбоксилируются.

Реакции аминогруппы аналогичны превращениям аминов: образуют соли с минеральными кислотами, легко ацилируются хлорангидридами кислот в водно-щелочном растворе и алкилируются алкилгалогенидами. Метилйодид превращает α-аминокислоты в бетаины:

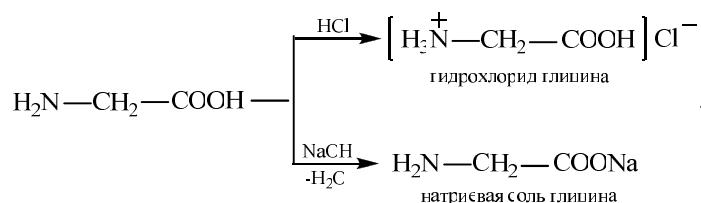


С формалином α-аминокислоты дают метилольные или метиленовые производные, а в присутствии муравьиной кислоты или каталитически активированного водорода – N, N-диметиламинокарбокислоты, под действием азотистой кислоты замещают аминогруппу на гидроксил.

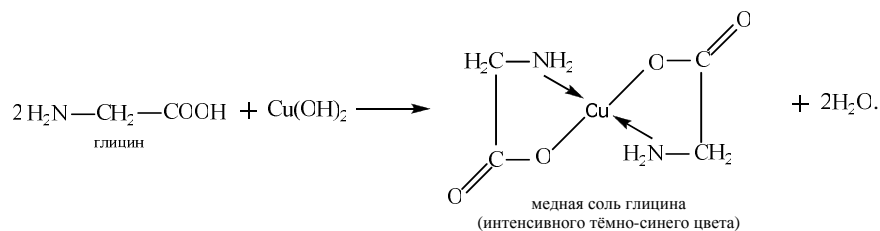
Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, характерными для соединений, содержащих две различные по своей природе функциональные группы.

1. Образование солей (амфотерность):

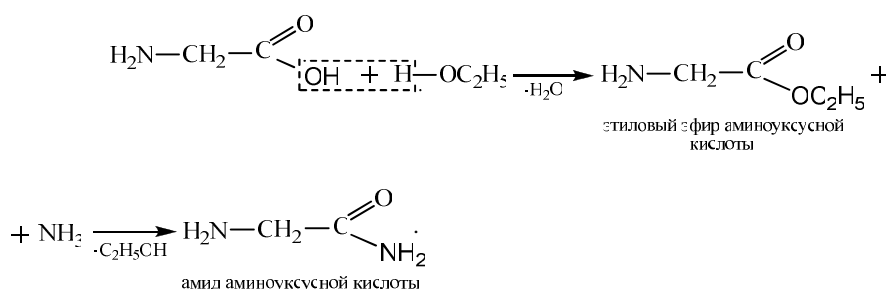
Аминокислоты содержат одновременно карбоксильную группу, обладающую кислыми свойствами, и аминогруппу, характеризующуюся основными свойствами, поэтому аминокислоты способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями, являясь, таким образом, амфотерными соединениями.



Особый интерес представляют внутримолекулярные медные соли α -аминокислот. В этих солях атом меди связан координационными связями с атомами азота:

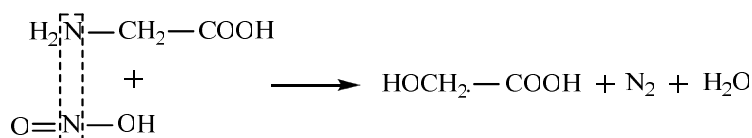


2. Образование производных кислот:



3. Образование гидроксикислот (реакция с азотистой кислотой):

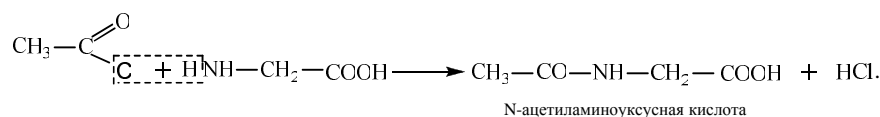
Реакция дезаминирования лежит в основе метода определения содержания азота и количества аминогрупп в аминокислотах (метод Ван-Слайка):



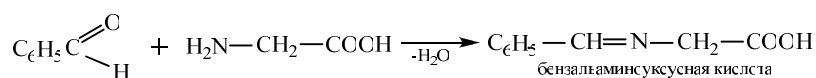
4. Получение ацильных производных:

Ацилирование требует предварительного превращения цвиттер-иона в карбоксилат-анион и успешно протекает при наличии в реакционной среде эквивалента основания (основание необходимо для связывания выделяющегося при ацилировании кислого продукта – галогенводорода или карбоновой кислоты).

В качестве ацилирующих агентов применяются галогенангидриды и ангидриды кислот:

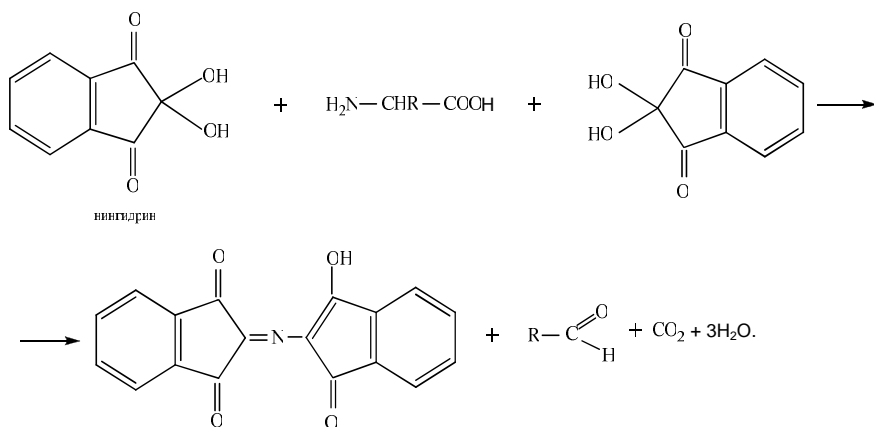


5. Взаимодействие с альдегидами (образование оснований Шиффа):



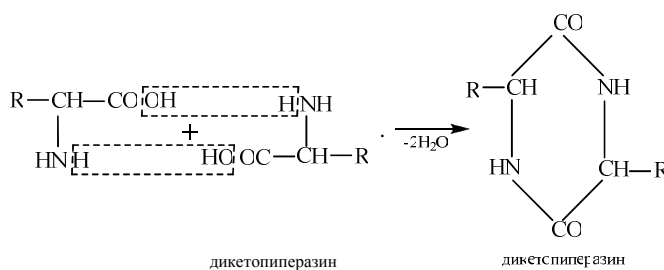
На образовании оснований Шиффа основана реакция идентификации аминокислот, известная как «нингидриновая проба», широко применяемая для визуализации зон аминокислот (возникает интенсивное сине-фиолетовое окрашивание) при их

хроматографическом и электрофоретическом разделении, а также для количественного определения содержания аминокислот в растворах:

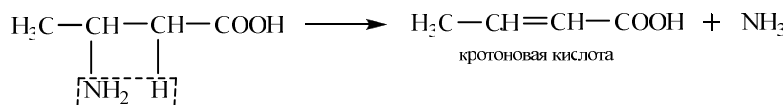


6. Различное отношение аминокислот к нагреванию.

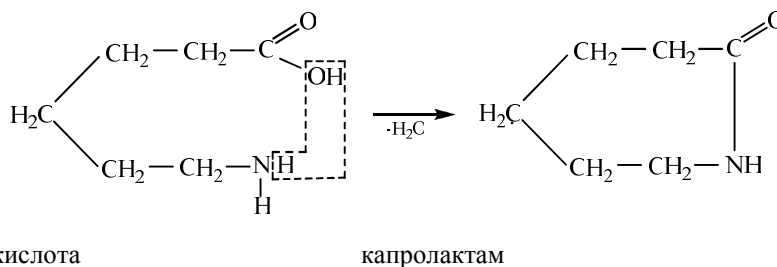
α-аминокислоты при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения – *дикетопиперазинь*.



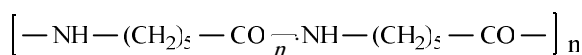
β-аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:



γ-, δ- и ε-аминокислоты при нагревании, теряя воду, превращаются в *лактамы*.



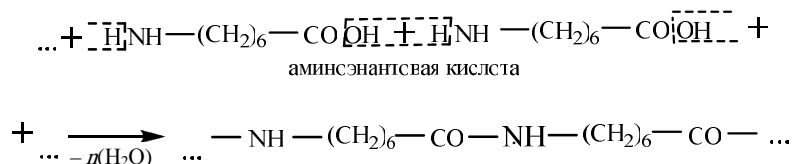
При полимеризации капролактама (или при поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты) образуется высокомолекулярное соединение – полиамид-6, из которого изготавливают волокно *капрон*.



Этот процесс идёт в присутствии воды, играющей роль активатора, при нагревании (240 ... 270°C) и повышенном давлении.

7. Поликонденсация.

Аминокислоты могут вступать в реакции поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например:



Образующийся полимер используется для получения волокна *энант*. Метиленовые группы в таких полимерах, как и в природных полипептидах, связаны *пептидными связями* –CO–NH–.

8.5. ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

Наибольший интерес представляют 20 α-аминокислот, входящих в состав белковых молекул, особенно незаменимые. Для взрослых людей таких аминокислот 9: гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан, валин. Новорождённым нужна ещё одна – аргинин (во взрослых организмах достаточно образуется в печени в процессе синтеза мочевины). Суточная потребность незаменимых аминокислот варьируется от 0,5 г (для триптофана) до 2 г (для лейцина и фенилаланина). Поэтому смеси α-аминокислот, а также индивидуальные аминокислоты (например, метионин) применяют в медицине для питания больных с заболеваниями пищеварительных и других органов, при нарушении обмена веществ и т.п.

Лизин, треонин, триптофан, метионин применяют в животноводстве для обогащения кормов с целью усиления роста и развития тканей животных.

Глутаминовая кислота имеет большое значение для улучшения вкусовых качеств пищи. Её соль – глутамат натрия – служит вкусовой приправой к пище, обладая вкусом и запахом куриного бульона.

Глицин (получен Браконно в 1820 г. из желатина) принимает участие в синтезе пиррола, который входит в состав гемоглобина, а также принимает участие в обезвреживании ядовитых продуктов в организме. Аланин – исходное вещество в синтезе каратиноидов.

Аспарагиновая и глутаминовая кислоты участвуют в белковом обмене в организме. Фенилаланин и его производные принимают участие в синтезе гормонов.

Гистидин при декарбоксилировании образует гистамин – вещество, вызывающее резкое расширение сосудов, снижающее кровяное давление и усиливающее деятельность желёз внутренней секреции.

Валин участвует в синтезе витамина B₅ и пенициллина. Треонин используют в синтезе B₁₂. Из триптофана можно получить витамин PP. Пролин входит в состав некоторых антибиотиков.

ω-аминокислоты и их лактамы служат для промышленного производства полиамидов.

γ-аминомасляная кислота (аминолон) – медиатор в центральной нервной системе, применяется как лекарственное средство при сосудистых заболеваниях головного мозга.

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОВ

Углеводы – органические соединения, содержащие альдегидную или кетонную группы и несколько спиртовых гидроксильных групп. Элементарный состав выражается формулой C_mH_{2n}O_n или C_m(H₂O)_n. Термин «углеводы» был предложен К. Шмидтом в 1844 г. – как «гидраты углерода», что не верно; в 1927 г. новый термин «глюциды» – с трудом пробивает дорогу в химической номенклатуре.

На долю углеводов приходится около 80% сухого вещества растений и 2 ... 3% массы животных и человека. Наиболее богаты углеводами печень (5 ... 10%), скелетные мышцы (1 ... 3%), мышцы сердца (около 0,5%), головной мозг (около 0,2%). Растение синтезирует углеводы из неорганических соединений CO₂ и H₂O.

Углеводы обладают самыми разнообразными свойствами. Среди них есть вещества низкомолекулярные и высокомолекулярные, кристаллические и аморфные, растворимые и нерастворимые в воде, химически активные и довольно инертные. Столь же многообразна их биологическая роль.

Углеводы выполняют различные функции:

1. Энергетическая функция. Снабжение головного мозга идёт исключительно за счёт углеводов. Окисление 1 г углевода приводит к освобождению 17,2 кДж энергии.

2. Углеводы являются запасным питательным веществом: это гликоген, содержащийся в печени и мышцах, сахароза, лактоза, крахмал, инулин.

3. Специфические функции: принимают участие в процессе свёртывания крови, регулируют перистальтику кишечника, регулируют осмотические процессы.

4. Опорная функция: углевод хитин является опорой скелета беспозвоночных. Клетчатка выполняет опорную функцию в растениях.

5. Пластическая функция: углеводы рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот, используются для построения субклеточных структур, клеточных оболочек, липидов, гормонов, ферментов.

6. Углеводы являются информационными молекулами: некоторые углеводы и их комплексы с веществами других классов образуют уникальные структуры, обеспечивающие избирательность взаимодействия защитных антител крови с проникающими в организм болезнетворными началами. Такие структуры выполняют рецепторные функции в клеточных оболочках, отвечают за специфичность действия более 250 белков-ферментов, определяют групповую принадлежность крови.

В зависимости от состава, строения и свойств углеводы делят на две группы: *простые*, или моносахариды, монозы, и *сложные* – полисахариды, или полиозы.

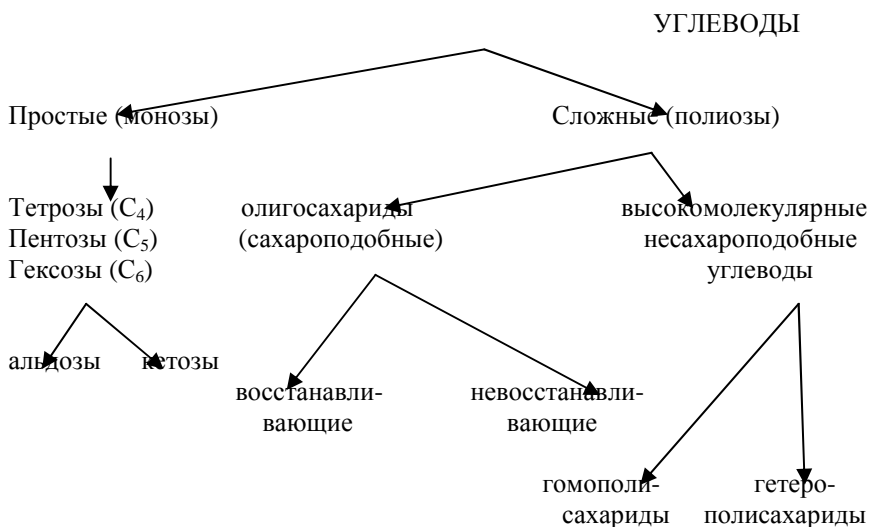
Полисахариды делятся на: а) сахароподобные (олигосахариды) и б) несакхароподобные.

Олиго- и полисахариды могут быть расщеплены гидролизом до моноз. Олигосахариды построены из 2, 3, 4 и т.д. молекул моноз. Несакхароподобные углеводы (крахмал, клетчатка) построены из очень большого числа молекул моноз.

В зависимости от состава полисахариды можно разделить на две группы:

- а) гомополисахариды, состоящие из остатков одного и того же моносахарида;
- б) гетерополисахариды, состоящие из остатков различных моносахаридов.

Сказанное можно представить в виде следующей схемы:

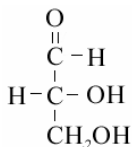


В таблице приведены классы углеводов и их основные характеристики.

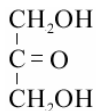
9.2. МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды – это альдегидо- или кетоспирты. Разделяются на подгруппы в зависимости от содержания углеродных атомов. Различают триозы (три атома С), тетрозы (четыре атома С), пентозы (пять атомов С), гексозы (шесть атомов С) и т.д.

1. Триозы.



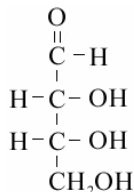
глицериновый альдегид



диоксиацетон

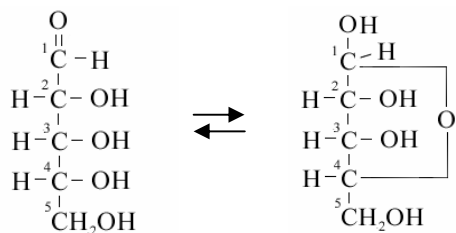
Они являются промежуточными продуктами обмена углеводов.

2. Тетрозы.



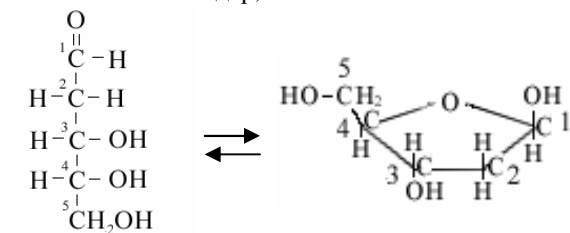
Эритроза – является промежуточным продуктом обмена углеводов в организме и промежуточным продуктом процесса фотосинтеза растений.

3. Пентозы:



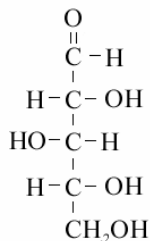
Рибоза

Рибоза входит в состав клеточных ядер, в состав РНК.



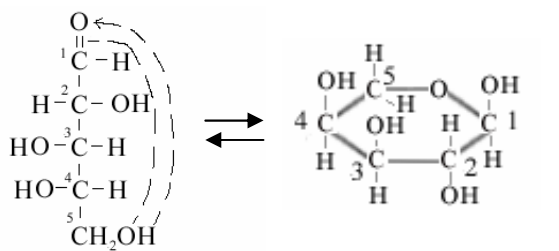
2-дезоксид-Д-рибоза

2-дезоксид-Д-рибоза – составная часть ДНК.



Д(+)-ксилоза

В виде полисахарида ксилана содержится в соломе, отрубях, древесине, шелухе подсолнечника. При гидролизе даёт ксилозу.

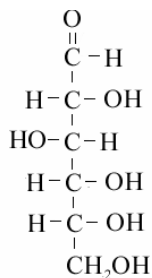


L(+)-арабиноза

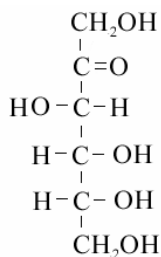
α,L(+)-арабиноза

В природе встречается преимущественно L(+)-арабиноза в вишнёвом клее, свёкле, аравийской камеди.

4. Гексозы:



альдегидспирт
Д-глюкоза

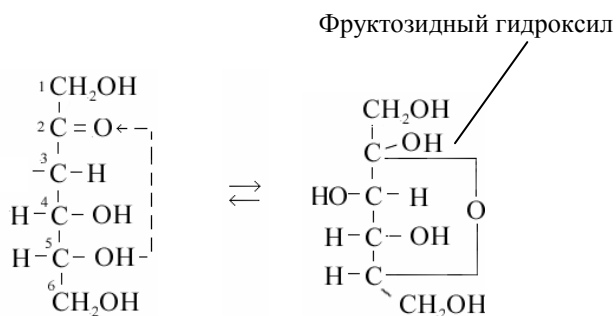
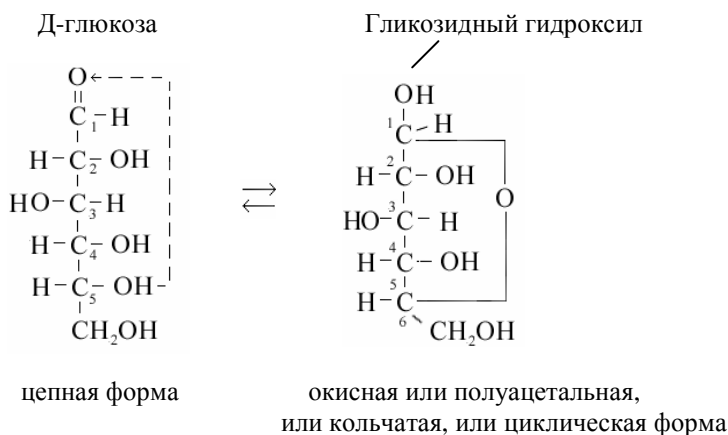


кетоспирт
Д-фруктоза

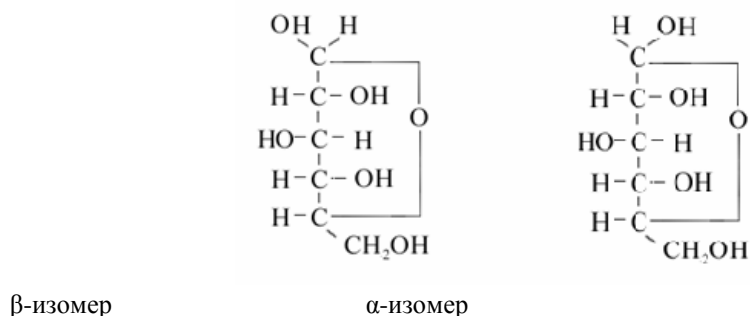
Глюкоза была впервые получена в 1811 г. русским химиком К.С. Кирхгофом при гидролизе крахмала. В 60-х гг. XIX в. глюкозе приписывали эмпирическую формулу $C_6H_{14}O_7$. Известно, что она легко теряет воду, приобретая состав $C_6H_{12}O_6$. Тогда ещё не знали, что при этом просто удаляется кристаллизационная вода.

Опытным путём было установлено, что глюкоза – альдегидо-спирт, фруктоза – кето-спирт. Но они не обнаруживают некоторых свойств альдегидов и кетонов: не взаимодействуют с $NaHSO_3$, не обесцвечивают фуксинсернистую кислоту. При алкилировании (т.е. реакциях присоединения, идущих с удлинением углеродной цепи) теряют альдегидные и кетонные свойства.

В связи с этим были предложены окисные, или полуацетальные, или циклические формулы глюкозы и фруктозы. При этом кислород карбонильной группы присоединяет атом водорода, принадлежащий гидроксилу пятого или четвёртого углеродного атома молекулы глюкозы, или шестого или пятого атома углерода молекулы фруктозы. При таком переходе возникает кислородный мостик и образуется новый гидроксил – полуацетальный, или гликозидный. Он отличается от других гидроксильных групп повышенной реакционной способностью. Например:



В зависимости от положения полуацетального гидроксила различают α - и β -аномеры. Если такой гидроксил расположен справа, то это α -аномер, если он слева – то β -аномер.



В цепной форме (открытая цепь) проявляются свойства альдегидов и кетонов, в окисной (в циклической или полуацетальной) – проявляются свойства спиртов за счёт гликозидного гидроксила.

Две формы (цепная и циклическая) являются таутомерными и способны самопроизвольно переходить одна в другую в водных растворах (*кольчато-цепная таутомерия*). Например, глюкоза в водном растворе существует в трёх формах, способных переходить одна в другую: открытой (альдегидной) и двух циклических – 5-членной и 6-членной. В кристаллическом состоянии моносахариды имеют строение преимущественно 6-членных циклов. В зависимости от условий

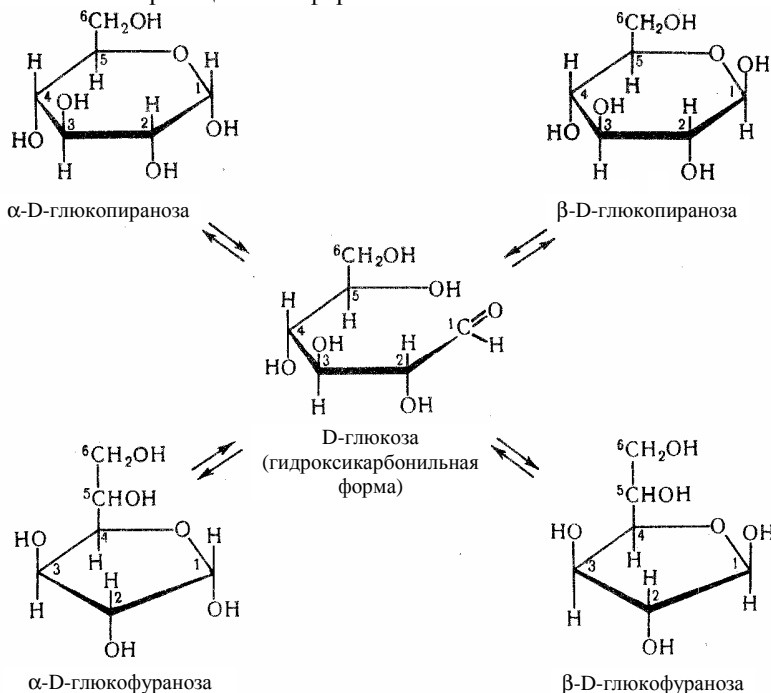
кристаллизации образуется α - или β -форма. Например, при кристаллизации из воды глюкоза образует α -форму, а из пиридина – β -форму.

Предположение о циклическом строении моносахаридов принадлежит русскому учёному А.А. Колли, который также установил и пятиатомность глюкозы. Пятичленные циклические формы монозы называются *фуранозами*, а шестичленные – *пиранозами*.

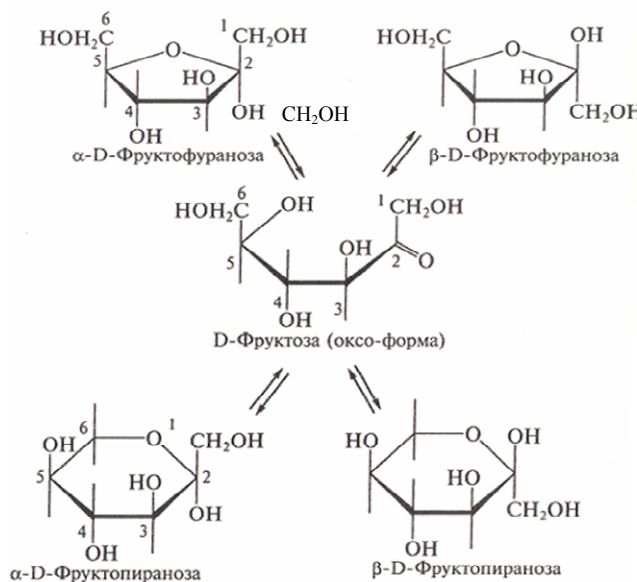
Строение моносахаридов, имеющих циклическую форму, очень удобно изображать в виде «перспективных» формул Хеуорса.

Жирные линии в формулах Хеуорса изображают те связи между углеродными атомами цикла, которые направлены к наблюдателю, тонкими – те связи, что находятся за плоскостью бумаги. Атомы Н и ОН-группы представляются расположенными соответственно над и под плоскостью гетероцикла.

Глюкоза в проекционной форме:



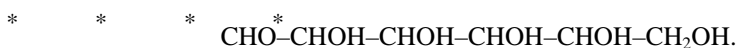
Фруктоза в проекционной форме:



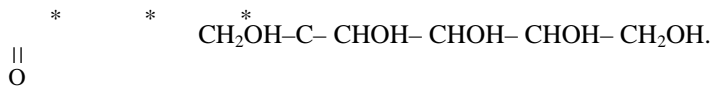
9.3. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ МОНОСАХАРИДОВ

Для моносахаридов характерно большое число стереоизомеров. Это объясняется тем, что в состав их молекул входит несколько асимметрических атомов углерода, т.е. имеющих четыре различных заместителя.

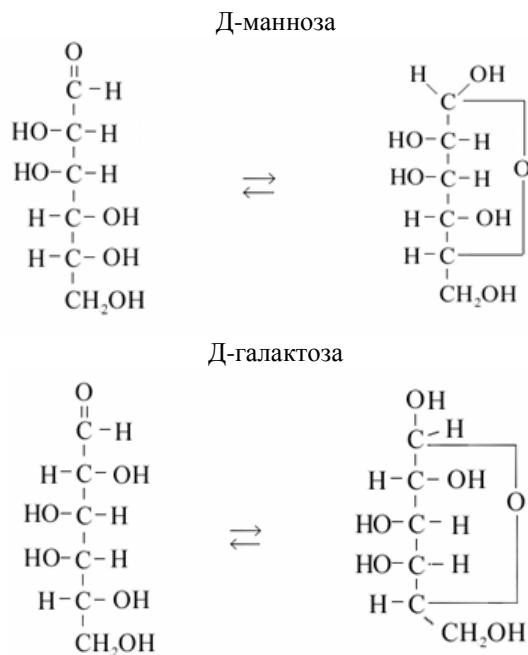
У глюкозы 4 асимметрических атома углерода, число изомеров равно $2^n = 2^4 = 16$:



У фруктозы 3 асимметрических атома углерода, число изомеров $2^3 = 8$:



В глюкозе 8 пар изомеров, в каждой паре один изомер является зеркальным изображением другого. Пары между собой отличаются по свойствам, они являются как бы самостоятельными веществами и получили разные названия: глюкоза, манноза, галактоза.



Чтобы отличить изомеры в парах, за основу стали принимать конфигурацию глицеринового альдегида, эти изомеры относят к Д- и L-ряду.

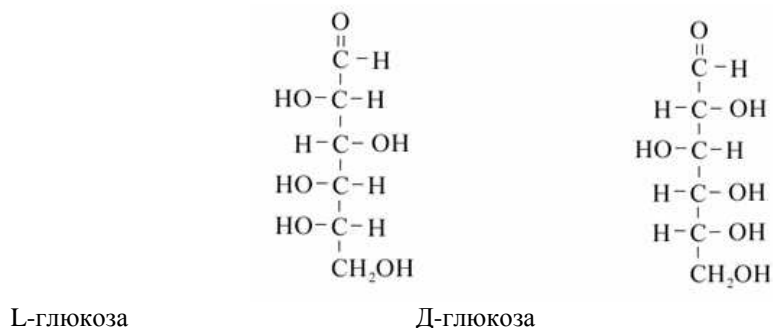
Д(+)-глицериновый альдегид

L(-)-глицериновый альдегид



Д-изомер – это такой изомер, у которого гидроксильная группа находится справа от последнего асимметрического атома углерода, L-изомер имеет такую гидроксильную группу слева. Знаки + и – экспериментально найденные величины вращения плоскости поляризации, т.е. отнесение к Д- и L-ряду не связано со знаком вращения и зависит только от того, где (слева или справа) стоит гидроксильная группа у 5-го углеродного атома в молекуле гексозы (как у глицеринового альдегида).

Д- и L-энантиомеры отличаются друг от друга конфигурацией всех центров хиральности.



Изомеры, отличающиеся конфигурацией только части центров хиральности и не являющиеся оптическими антиподами, называются *диастереомерами*. Пару диастереомеров, отличающихся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, называют *эпимерами*. Для гексоз – это глюкоза, манноза и фруктоза, отличающиеся только первым и вторым атомами углерода.

Если взять свежеприготовленный раствор глюкозы и измерить его удельный угол вращения, он составляет 110°, что соответствует α,Д-глюкозе. Раствор β,Д-глюкозы имеет удельный угол вращения 19,3°.

Если раствор оставить стоять, то угол вращения изменится до 52,5°.

Таким образом, α,Д-глюкоза при стоянии раствора снижает угол от 110° до 52,5°. β,Д-глюкоза увеличивает угол при стоянии раствора от 19,3° до 52,5°. В растворе устанавливается равновесие между всеми возможными кольчатыми и цепной модификациями глюкозы, и их смесь определяет среднюю величину удельного вращения (52,5°).

Явление изменения угла вращения плоскости поляризации с течением времени называется *мутаротацией*.

Разнообразны конформации углеводов. Молекулы органических соединений благодаря тепловому движению непрерывно меняют свою форму, вокруг σ-связи возможно свободное вращение окружающих её атомных группировок.

Моносахариды в пиранозной форме имеют 8 конформаций: 2 типа «кресла» и 6 типа «ванны» – из-за присутствия в шестичленном цикле гетероатома кислорода (меняется положение кислорода по «креслу» и «ванне»).

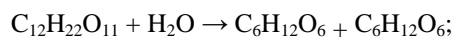


9.4. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОЗ

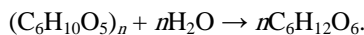
1. Источником углеводов в природе служит фотосинтез – превращение в зелёных листьях растений углекислого газа воздуха и воды в углеводы. Энергию для этого процесса даёт солнечный свет. Фотосинтез служит единственным источником органических веществ в природе, поскольку животные не способны синтезировать органические вещества из неорганических. Общий результат фотосинтеза можно выразить схемой:



2. Моносахариды получают из природного сырья гидролизом ди- и полисахаридов под влиянием кислот или энзимов-ферментов:



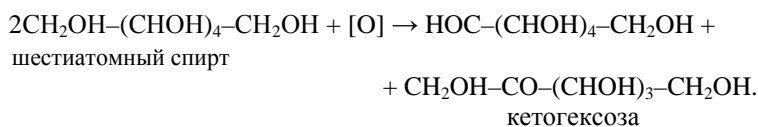
сахароза глюкоза фруктоза



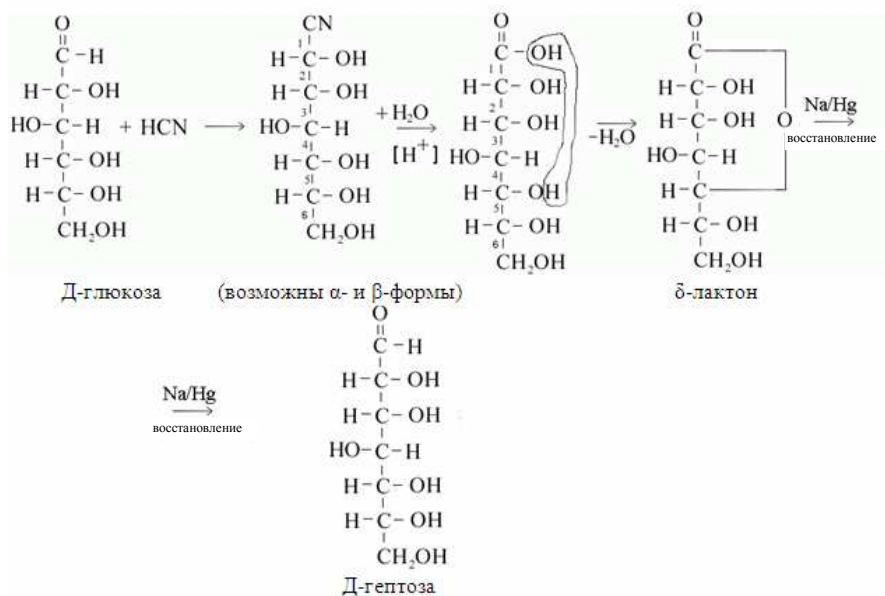
крахмал глюкоза

3. Окислением многоатомных спиртов обычными окислителями или ферментами. При обычном окислении получается смесь веществ, при ферментативном окислении, идущем избирательно, целенаправленно, получается одно нужное вещество:

альдогексоза
/



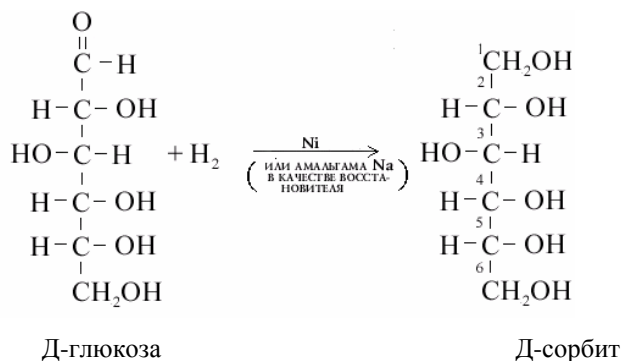
4. Оксинитрильный метод – (присоединение HCN) – увеличение углеродной цепи в молекуле углевода:



9.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЗ

Моносахариды проявляют свойства спиртов, карбонильных соединений и полуацеталей.

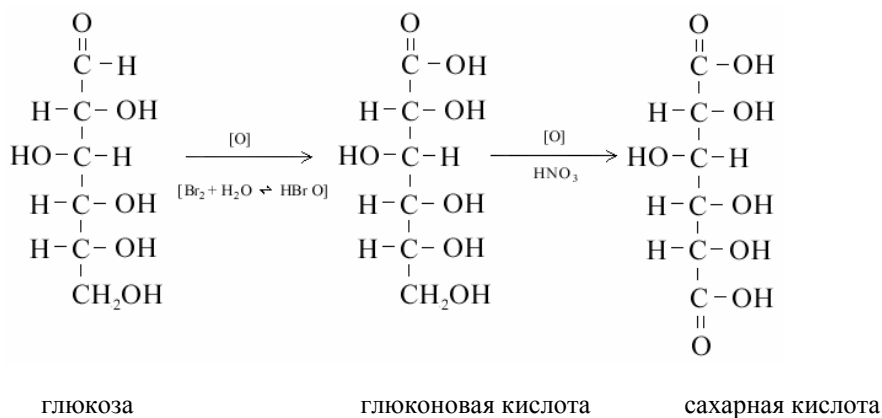
1. Восстановление сахаров даёт многоатомные спирты:



Д-сорбит является исходным компонентом при синтезе аскорбиновой кислоты (витамин С), заменяет сахар больным сахарным диабетом.

2. Окисление даёт полиоксикислоты (альдоновые или сахарные).

Окислению может подвергаться только альдегидная группа, превращаясь в карбонильную при осторожном окислении альдоз в кислой или нейтральной среде. Кетозы в этих условиях окислению не подвергаются. Более сильные окислители (например, концентрированная азотная кислота) превращают в карбоксил ещё и первичную спиртовую группу глюкозы:

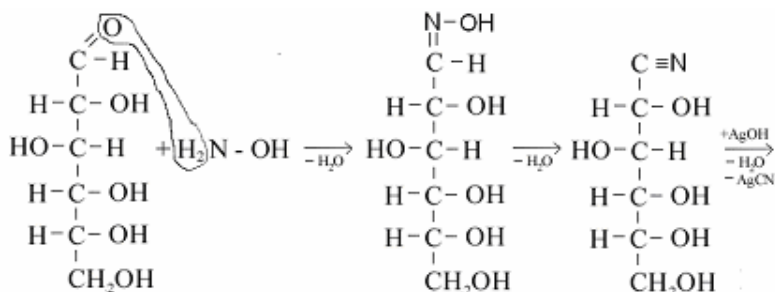


Окисление в щелочной среде оксидом серебра и соединениями меди (II) является качественной реакцией на моносахариды. В первом случае образуется осадок металлического серебра (серебряное зеркало), во втором – содержащееся в жидкости Фелинга соединение меди (II) восстанавливается до Cu_2O (кирпично-красного осадка). Эту реакцию дают как альдозы, так и кетозы. Склонность кетоз к окислению этими реактивами, очевидно, обусловлена следующим: во-первых, кетозы, в отличие от кетонов, окисляются легче, так как имеют в молекулах рядом с кетонной группой уже частично

окисленные атомы углерода; во-вторых, при окислении в щелочной среде углеродная цепь как альдоз, так и кетоз разрушается и образуются более простые молекулы, обладающие восстановительными свойствами. Таким образом, при окислении моносахаридов в щелочной среде выделить продукты окисления с тем же числом углеродных атомов, как в кислой или нейтральной среде, не удастся.

3. Оксинитрильный синтез (см. выше).

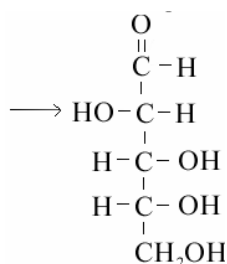
4. **Реакция с гидроксиламином.** Образуются оксимы, при их дегидратации получают оксинитрилы, которые отщепляя HCN, дают оксиальдегиды (углеводы) с меньшим числом углеродных атомов. Реакция с HONH₂ – метод установления строения углеводов и перехода от высших сахаров к низшим.



Д-глюкоза

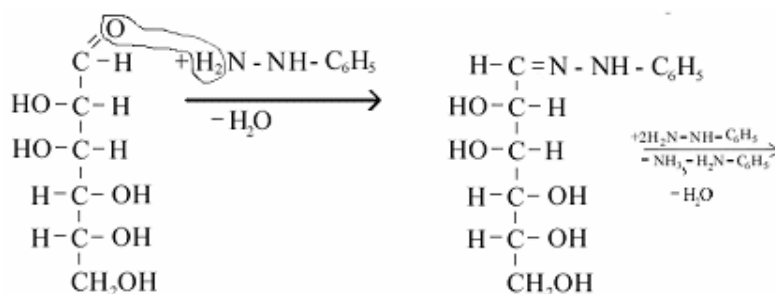
оксим

оксинитрил



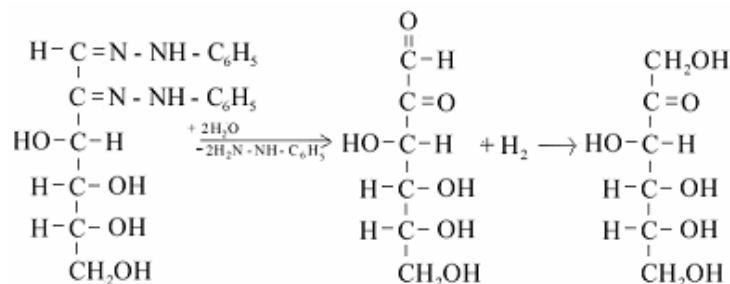
Д-арабиноза

5. Реакция с фенилгидразином



манноза

фенилгидразон



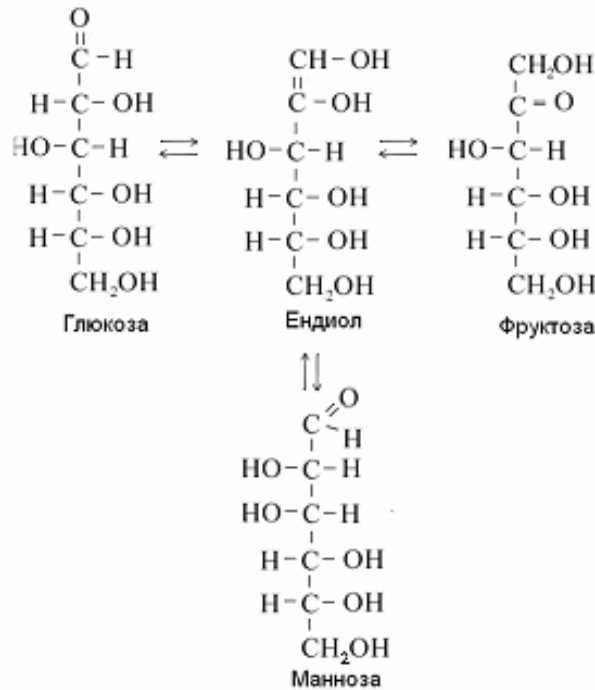
озон

озон (кетальдегид)

Д-фруктоза

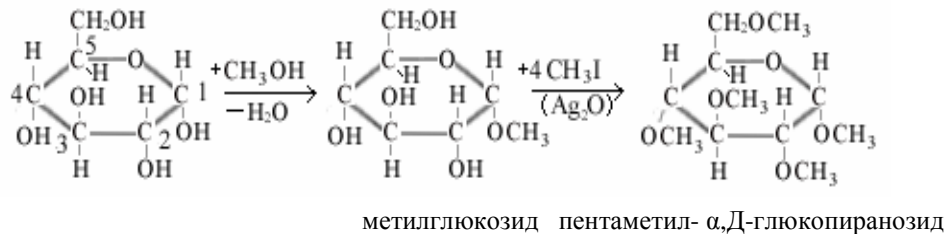
Манноза, глюкоза и фруктоза дают один и тот же озон. Озоны отличаются способностью образовывать окрашенные в жёлтый или оранжевый цвет кристаллы, форма и температура плавления которых позволяют идентифицировать сахара или устанавливать сходство в их строении.

6. Действие щёлочей приводит к изомеризации моноз и получению смеси эпимеров. Щёлочь способствует енолизации:

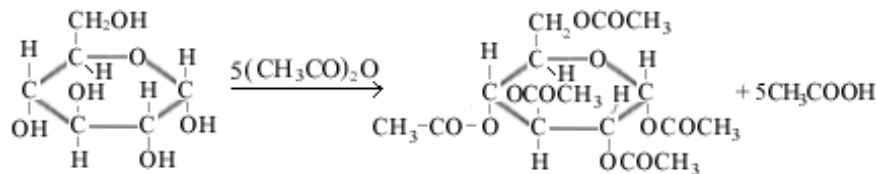


Кето-енольная таутомерия – переход формы с карбонильным кислородом в альдегидной или кетонной группе в енольную форму.

7. Реакции алкилирования. Сахара реагируют в полуацетальной (циклической) таутомерной форме с алкилирующими агентами с образованием простых эфиров:



8. Реакция ацетилирования. При действии на глюкозу уксусного ангидрида образуется пентаацетилглюкоза:



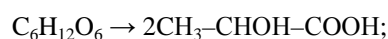
9. Брожение сахаров – расщепление молекул сахаров с выделением углекислоты под влиянием ферментов. Брожению подвергаются моносахариды с числом углеродных атомов, кратным трём.

Спиртовое брожение происходит под влиянием смеси ферментов – зимазы. Эту смесь ферментов вырабатывают дрожжевые грибы:

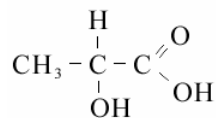


Одним из промежуточных продуктов при спиртовом брожении является фосфат глициринового альдегида. За счёт превращения его в пировиноградную кислоту получается спирт. Если реакцию прекратить добавлением медных солей или других веществ, то можно получить из сахара глицерин. Велика роль в спиртовом брожении фосфорной кислоты.

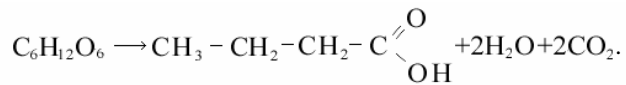
Молочно-кислое брожение протекает с образованием молочной кислоты:



молочная кислота

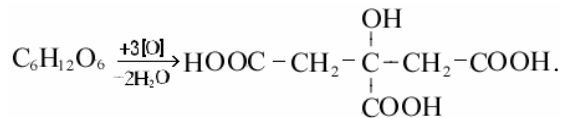


Маслянокислое брожение:



масляная кислота

Лимоннокислое брожение – для получения лимонной кислоты:

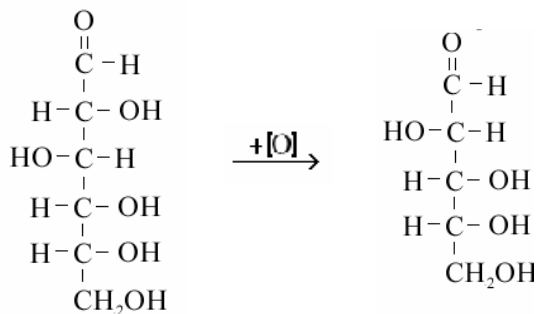


лимонная кислота

Ацетонобутаноловое брожение – получается ацетон и бутиловый спирт.

10. Реакция укорочения углеродной цепи.

Реакция может быть проведена несколькими путями, например, окислением альдоновых кислот пероксидом водорода. Укорочение происходит за счёт отщепления одного углеродного атома с «альдегидного конца» молекулы, гексозы при этом превращаются в пентозы:

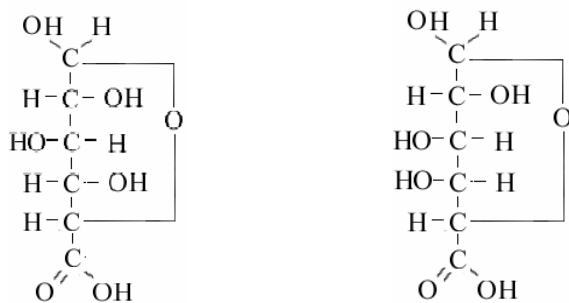


Д-глюкоза

Д-арабиноза

Производные моносахаридов

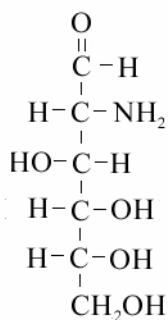
Гексуроновые кислоты образуются при окислении первичной спиртовой группы; к ним относятся глюкуроновая кислота, образующаяся при окислении глюкозы, галактуроновая кислота, образующаяся при окислении галактозы.



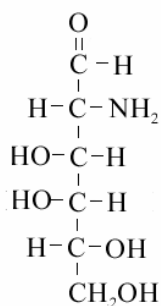
глюкуроновая кислота

галактуроновая кислота

Аминопроизводными являются глюкозамин и галактозамин.



глюкозамин



галактозамин

9.6. ОЛИГОСАХАРИДЫ

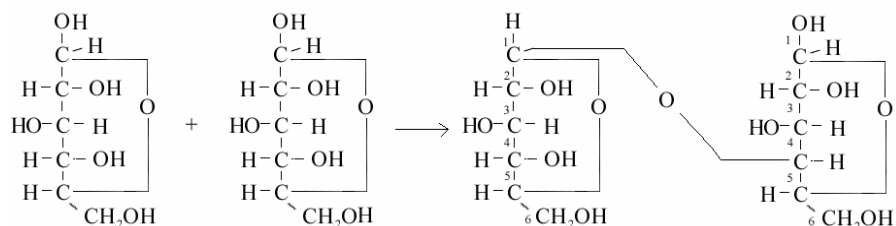
Олигосахариды делятся на восстанавливающие и невосстанавливающие.

Восстанавливающие олигосахариды такие, у которых молекула воды выделяется за счёт гликозидного гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила другой молекулы (мальтоза, лактоза).

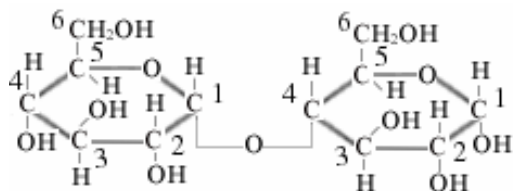
Невосстанавливающие – у которых молекула воды выделяется за счёт гликозидных гидроксильных групп обеих молекул (сахароза, трегалоза – грибной сахар). Из олигосахаридов наиболее распространены ди- и трисахариды.

Дисахариды – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. Сахароза, лактоза, мальтоза, целлюбиоза построены из двух остатков гексоз и являются изомерами. Их состав выражается эмпирической формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. По структуре и свойствам они отличаются друг от друга.

Мальтоза (солодовый сахар) построена из 2-х молекул глюкозы по типу гликозида-глюкозы: два остатка α ,D-глюкопиранозы соединены гликозидной связью в положениях 1, 4:

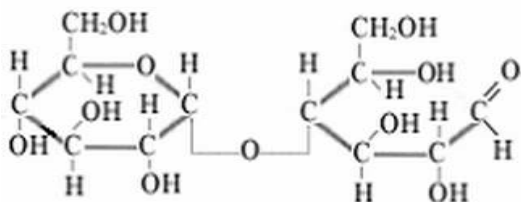


Мальтоза, связь 1-4



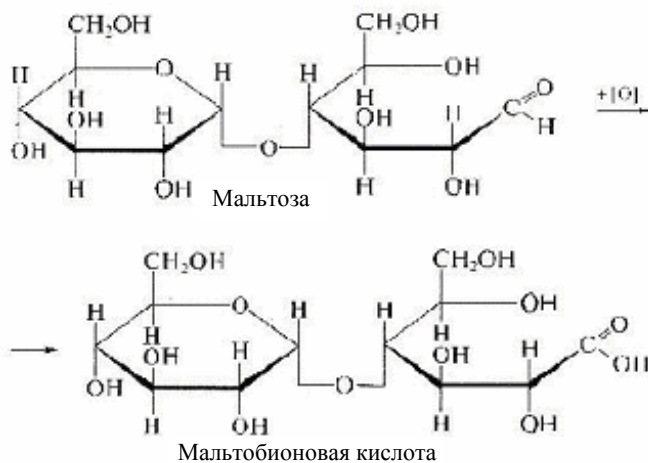
α ,D-глюкопиранозидо-4- α ,D-глюкопираноза

Циклическая форма одного остатка является незакреплённой и может перейти в альдегидную форму:



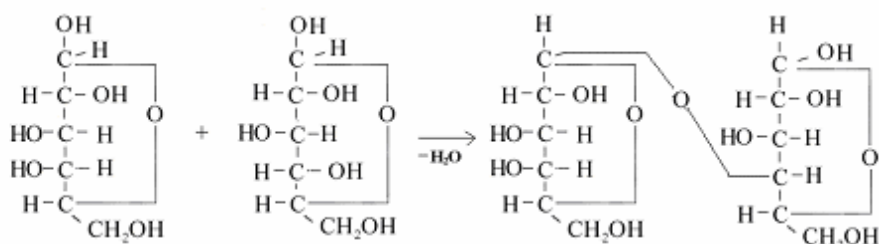
Мальтозу получают при гидролитическом расщеплении крахмала с помощью специфического фермента, содержащегося в проросшем зерне злаков. Она образуется в растительных и животных организмах как промежуточный продукт при гидролизе крахмала. При гидролизе распадается на две молекулы α ,D-глюкозы.

Мальтоза, как и другие восстанавливающие дисахариды, обладает восстановительными свойствами: может восстанавливать аммиачный раствор окиси серебра, взаимодействовать с реактивами на карбонильную группу, восстанавливаться в многоатомный спирт, окисляться в бионовую кислоту:



Восстанавливающие дисахариды способны к таутомерным превращениям. Растворы проявляют свойства мутаротации.

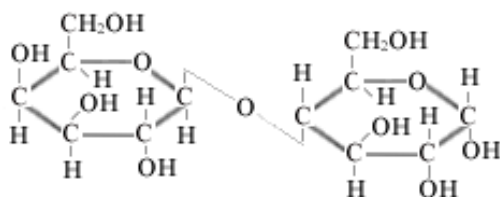
Лактоза



Д-галактоза

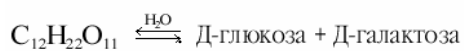
Д-глюкоза

Лактоза

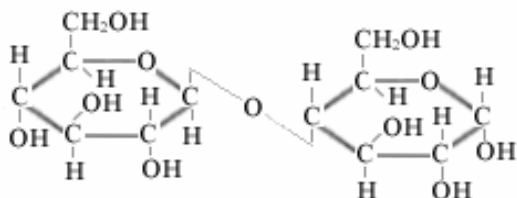


α,Д-галактопиранозид

Лактоза обладает такими же свойствами, как и мальтоза. Содержится в количестве 4 ... 5% в молоке, имеет большое значение для детей грудного возраста, менее сладкая, чем сахароза и находит широкое применение в изготовлении фармацевтических препаратов, так как, в отличие от многих сахаров, не гигроскопична в кристаллическом состоянии.



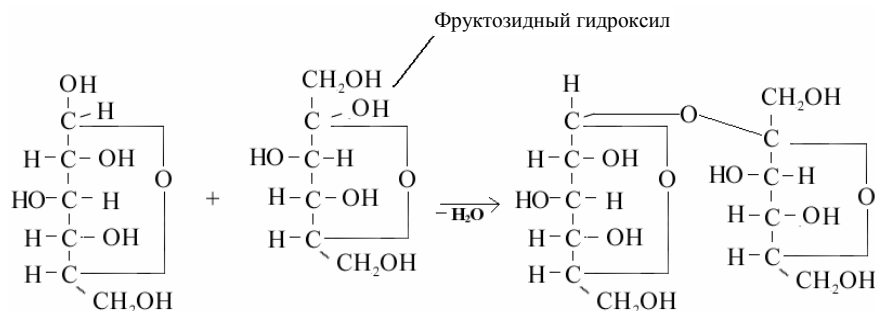
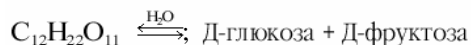
Целлобиоза отличается от мальтозы наличием β-гликозидной конфигурации:



Является промежуточным продуктом гидролиза клетчатки, при гидролизе распадается на две молекулы β,Д-глюкозы.

Невосстанавливающие дисахариды не дают никаких реакций, свойственных альдегидной или кетонной группе – не окисляются, не восстанавливаются, не образуют озазонов, не вступают в реакцию поликонденсации, не мутаротируют.

Сахароза (свекловичный или тростниковый сахар) состоит из молекул глюкозы и фруктозы (связь 1–2). Молекулу воды выделяют два гликозидных гидроксила:



Д-глюкоза

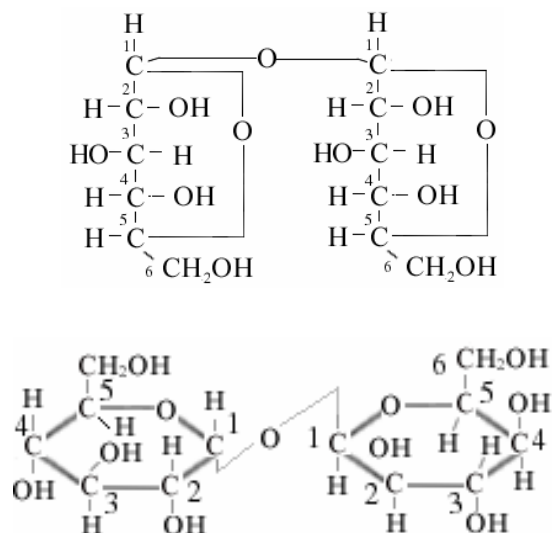
Д-фруктоза

сахароза

Обе циклические формы остатков моносахаридов являются закреплёнными. Сахароза не обладает восстановительными свойствами, не проявляет свойств ни альдегидов, ни кетонов. Характерны свойства многоатомных спиртов. Гидролиз сахарозы идёт легко, за гидролизом удобно наблюдать на приборе поляриметре. Раствор сахарозы имеет правое вращение, а полученные при гидролизе Д-глюкоза и Д-фруктоза – левое вращение. Такое смещение угла вращения носит название *инверсии*, а смесь Д-глюкозы и Д-фруктозы – инвертный сахар.

Получают из сахарной свёклы (12 ... 15% сахарозы) и сахарного тростника (14 ... 26% сахарозы).

Трегалоза



9.7. НЕСАХАРОПОДОБНЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

Гомополисахаридами являются крахмал, гликоген (животный крахмал), клетчатка, декстрин, хитин, инулин, маннан, галактан, арабан.

К числу важнейших природных **гетерополисахаридов** относят гиалуроновую и хондроитинсерную кислоты, гепарин, групповые вещества крови.

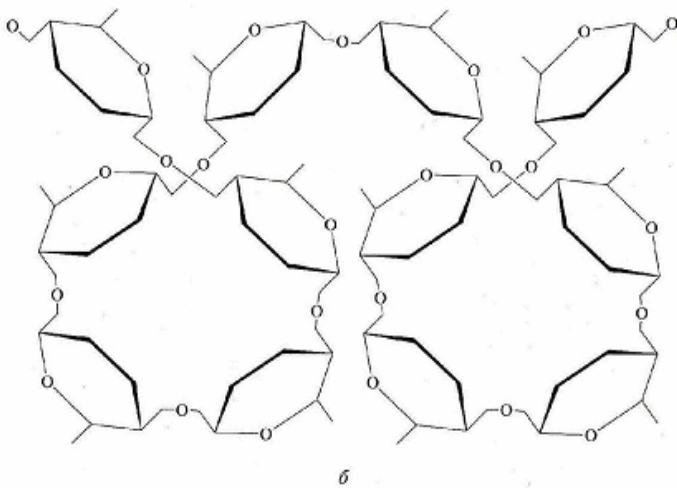
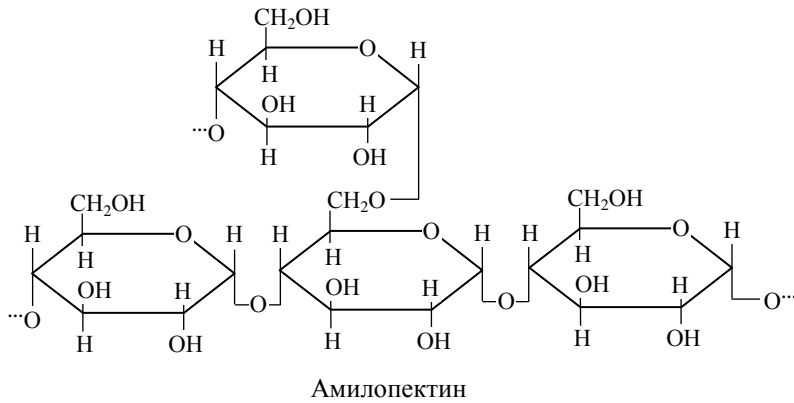
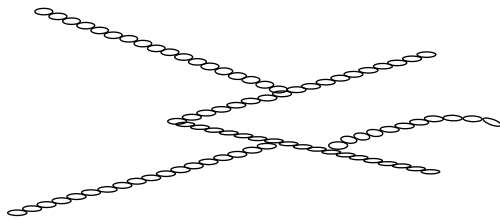
Биологическое значение полисахаридов разнообразно. Например, крахмал, гликоген, инулин являются в растительных и животных организмах запасными питательными веществами. Некоторые полисахариды: хондроитинсерная кислота, капсулярные полисахариды, клетчатка – несут опорные и защитные функции; другие (маннаны, галактаны) – используются как строительный и как питательный материал.

Гиалуроновая кислота составляет межклеточное вещество тканей животных, регулирует распределение жизненно необходимых веществ в тканях. Гепарин предотвращает свёртывание крови.

Крахмал накапливается и откладывается в семенах, клубнях (40 ... 70%), в других частях растений (до 28%).

При кислотном гидролизе распадается с образованием глюкозы. Глюкоза входит в состав крахмала в виде α -Д-глюкопиранозы. Крахмал – белый аморфный порошок, восстанавливающими свойствами не обладает.

Природный крахмал состоит из двух различных фракций, отличающихся по строению и свойствам: \approx 20% составляет амилоза (амилан – греч. – крахмал) и \approx 80% амилопектин. Амилопектин с трудом растворяется в горячей воде, причём раствор получается вязкий (крахмальный клейстер) и при охлаждении застывает в студневидную массу. В амилопектине связи 1–4 и 1–6 (меньше), молекула сильно разветвлена, обладает большой молекулярной массой (выше 400 000).



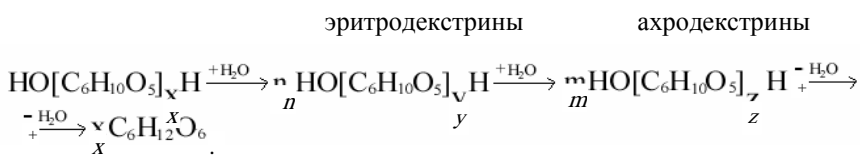
a — последовательность соединения глюкозных остатков в молекуле амилозы;
b — спиральная структура

Амилоза хорошо растворима в тёплой воде и не образует клейстера; в молекулах связи исключительно 1–4, молекулярная масса от 100 000 до 400 000.

Обе фракции дают окрашивание с йодом в растворе: амилоза окрашивается в чисто синий цвет, а амилопектин – в красно-фиолетовый; с йодом образуются комплексы адсорбционного типа, молекулы йода втягиваются внутрь полигликозидной спирали, где замыкаются соответствующие связи, дающие начало цветным комплексам.

При кратковременном нагревании порошкообразного крахмала его гигантские молекулы распадаются, образуется смесь более простых полисахаридов меньшей молекулярной массы – *декстринов*, растворимость которых выше.

Гидролиз крахмала проходит ступенчато:



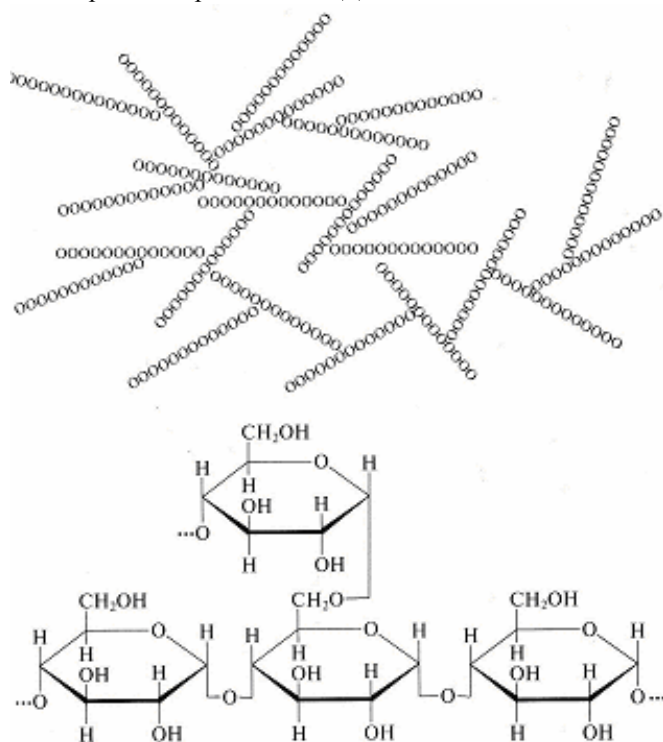
Глюкоза

$$x > y > z,$$

- 1-я стадия – амилодекстрины, с йодом – синее окрашивание;
- 2-я стадия – эритродекстрины – с йодом – красно-фиолетовое окрашивание;
- 3-я стадия – ахродекстрины, не окрашиваются с йодом;
- 4-я стадия – глюкоза.

Декстринизация и осахаривание крахмала широко применяются в спиртовой промышленности, при производстве клея. Так как крахмал составлен из оптически активных остатков α ,D-глюкопиранозы, его растворы вращают плоскость поляризации света вправо.

Гликоген – резерв питательных веществ в организме человека и животных, поэтому называется «животный крахмал». Так же найден в грибах, дрожжах, зёрнах кукурузы. Содержание гликогена в печени до 20%, в мышцах – 4%. Гликоген обеспечивает потребность организма в энергии для поддержания температуры тела, осуществления мышечного сокращения, протекания биохимических процессов. Сравнительно хорошо растворяется в горячей воде, с йодом даёт красно-фиолетовое окрашивание (или красно-коричневое). Гликоген ближе к амилопектину, чем к амилозе. Молекулярная масса от 10 млн. до 3 млрд. с преобладанием среди них молекул с молекулярной массой от 200 млн. до 600 млн. При неполном гидролизе образуются декстрины, а при полном – D-глюкоза.



Клет

Гликоген

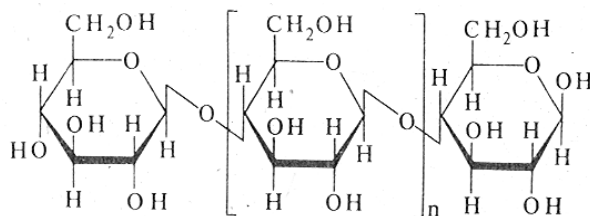
стений: листья содержат 15 ... 30%, древесина 50 ...

70%. Обладает очень малой растворимостью в подавляющем большинстве реагентов; лишь аммиачный раствор гидроксида меди (II) и концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ при нагревании растворяют её. Устойчивость клетчатки к действию растворителей объясняют взаимодействием нитевидных молекул друг с другом: образуются прочные мицеллы, которые собраны в фибриллы, располагающиеся вдоль оси волокна.

Волокна клетчатки придают стенкам растительных клеток высокую прочность, позволяя выдерживать внутреннее давление воды до 20 атм.

При гидролизе клетчатки в присутствии специфического фермента образуется целлобиоза; при гидролизе в присутствии кислот – β ,D-глюкопираноза (основной структурный элемент целлюлозы).

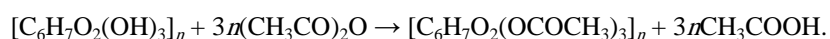
В молекулах целлюлозы нет разветвлений, они построены строго линейно; молекулярная масса 10 ... 20 млн.



целлюлоза

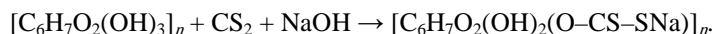
Из химических свойств клетчатки наиболее существенна способность её гидроксильных групп алкилироваться и ацилироваться. Эти реакции имеют большое техническое значение.

При действии на клетчатку смеси уксусного ангидрида, уксусной и серной кислот или хлорида цинка (последние играют роль катализатора) образуется триацетилцеллюлоза:



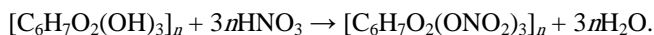
Из триацетилцеллюлозы изготавливают лаки, негорючую киноплёнку, ацетатный шёлк.

При действии на клетчатку сероуглерода и щёлочи можно получить другое искусственное волокно – вискозу:



ксантогенат клетчатки, вискоза

Наиболее старое химическое производство, использующее целлюлозу, – это получение взрывчатых веществ и целлулоида – исторически первого типа пластмасс. В основе этих превращений лежит образование эфиров клетчатки с азотной кислотой. Максимальное число остатков азотной кислоты, которое можно ввести в клетчатку, равно трём на каждое звено глюкозы:



На практике получают продукт с несколько меньшим содержанием азота (12,5 ... 13,5%), который известен в технике под названием *пироксилина*, представляющий собой после определенной обработки *бездымный порох*.

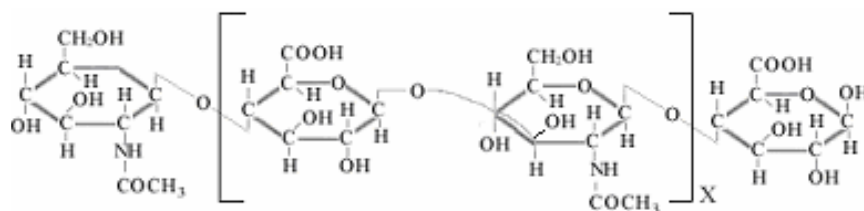
С меньшим содержанием азота (~ 10%) *коллоксилин* применяется для производства целлулоида – удобного термопластичного материала для изготовления игрушек, галантереи и т.д. Серьёзным недостатком целлулоида является его сильная горючесть.

9.8. ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДЫ

Представителями гетерополисахаридов являются мукополисахариды. Они обычно связаны более или менее прочно с белками и выполняют в организме специфические функции; входят в состав соединительной ткани, принимают участие в процессах свёртывания крови, обеспечивают проницаемость сосудов.

В молекулы мукополисахаридов входят гексуриновые кислоты, гексозамины, остатки молекул различных гексоз, серная и иногда уксусная кислоты.

Гиалуроновая кислота – составная часть межклеточного вещества ткани животных, много её содержится в коже, стекловидном теле глаза, сухожилиях. Молекулярная масса 270 ... 500 тысяч, может достигать миллиона, имеет в своём составе две структурные единицы: N-ацетил-β,Д-глюкозамин и β,Д-глюкуроновая кислота (1:1). Они соединены друг с другом попеременно β-1,3 и β-1,4-гликозидными связями:



Гиалуроновой кислоте присущи структурные функции, она регулирует поступление в клетки соединений, которые нужны для жизнедеятельности клетки или являются продуктами ее жизнедеятельности.

Хондроитинсульфат – обязательная составная часть хряща, костной ткани, сухожилий, сердечных клапанов.

В виде очищенного препарата – это белое вещество, при гидролизе распадается до глюкуроновой кислоты и N-ацетилгалактозаминсульфата, которые соединены друг с другом β-1,3 и β-1,4-гликозидными связями.

Гепарин – специфический полисахарид, препятствующий свёртыванию крови у животных и человека, содержится в печени, лёгких, селезёнке, щитовидной железе, крови. Молекулярная масса гепарина от 4000 до 20 000, состоит из остатков глюкуроновой кислоты и α,Д-глюкозамина в виде двойного производного серной кислоты.

Специфические полисахариды объединяют обширную группу полисахаридов, содержащих различные простые сахара, аминокислоты и гексуриновые кислоты. У животных организмов многие специфические свойства организмов связаны с особым строением этих веществ. Так, например, группы крови у человека отличаются по присутствию в форменных элементах её различных специфических полисахаридов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. – М. : Высшая школа, 1990. – 751 с.
2. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М. : Высшая школа, 1981. – 592 с.
3. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М. : Химия, 1975. – Т. 1, 2.
4. Кузин, А.М. Общая биохимия / А.М. Кузин. – М. : Высшая школа, 1969. – 254 с.
5. Добринская, М.А. Учебник биологической химии / М.А. Добринская, Н.А. Павлович. – Л. : Медицина, 1968. – 286 с.
6. Волков, Н.И. Химия / Н.И. Волков, М.А. Мелихова. – М. : Академия, 2007. – 336 с.
7. Биологическая химия / Ю.Б. Филиппович, Н.И. Ковалевская, Г.А. Севастьянова и др. – М. : Академия, 2008. – 256 с.
8. Практикум по общей и биоорганической химии / И.Н. Аверцева, О.В. Нестерова, В.А. Попков и др. – М. : Академия, 2005. – 240 с.
9. Пищевая химия : курс лекций. В 2 ч. Ч. 1 / А.П. Нечаев, М.П. Попов, С.Е. Траубенберг и др. – М. : Московский гос. ун-т пищевых производств, 1998. – 131 с. ; Ч. 2 / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. – М. : Издательский комплекс МГУПП, 1998. – 155 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	3
1.1. Типы реагентов	3
1.2. Классификация	4
2. ИЗОМЕРИЯ	10
2.1. Изомерия углеродного скелета	10
2.2. Изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи	10
2.3. Изомерия положения	11
2.4. Геометрическая изомерия	11
2.5. Конформационная изомерия	16
2.6. Оптическая изомерия	21
3. СПИРТЫ	26
3.1. Получение спиртов	27
3.2. Свойства спиртов	28
3.3. Применение спиртов	32
4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	36
4.1. Получение альдегидов и кетонов	37
4.2. Свойства альдегидов и кетонов	38
5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	45
5.1. Общая характеристика	45
5.2. Получение предельных одноосновных карбоновых кислот	47
5.3. Свойства карбоновых кислот	49
5.4. Применение карбоновых кислот	53
6. ЭФИРЫ	54
6.1. Простые эфиры	54
6.1.1. Получение эфиров	55
6.1.2. Свойства эфиров	55
6.2. Сложные эфиры минеральных кислот	56
6.3. Сложные эфиры карбоновых кислот	57
6.3.1. Получение эфиров	57
6.3.2. Свойства сложных эфиров	58

7. ОКСИКИСЛОТЫ	59
7.1. Общая характеристика	59
7.2. Получение оксикислот	60
7.3. Свойства оксикислот	61
8. АМИНОКИСЛОТЫ	68
8.1. Классификация, изомерия, номенклатура	68
8.2. Получение аминокислот	74
8.3. Физические свойства и структура аминокислот	75
8.4. Химические свойства аминокислот	76
8.5. Применение аминокислот	80
9. УГЛЕВОДЫ	81
9.1. Общая характеристика углеводов	81
9.2. Моносахариды	84
9.3.стереоизомерия моносахаридов	88
9.4. Получение моноз	91
9.5. Химические свойства моноз	92
9.6. Олигосахариды.....	98
9.7. Несахароподобные полисахариды	102
9.8. Гетерополисахариды	107
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	109