

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Красноярск 2005

**Федеральное агентство по сельскому хозяйству
Красноярский государственный аграрный университет**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Красноярск 2005

Рецензент

Захарова О.В., канд. хим. наук, доцент КГУ

Голоунин, А.В.

Органическая химия: курс лекций / А.В. Голоунин; Краснояр. гос. аграр. ун-т – Красноярск, 2005. – 95 с.

Издание представляет собой конспект лекций по курсу органической химии для аграрного университета и включает в себя рассмотрение способов получения и химических свойств основных классов органических соединений. Предназначено для студентов всех специальностей, изучающих органическую химию, может быть базой при проведении семинарских занятий и подготовке к экзаменам.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного аграрного университета

© Голоунин А.В., 2005
© Красноярский государственный
аграрный университет, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вводная лекция	4
Предельные углеводороды, алканы	13
Алкены	20
Алкины	24
Алкилгалогениды	26
Спирты, фенолы	30
Ароматические соединения	37
Амины	42
Альдегиды и кетоны	47
Карбоновые кислоты	52
Масла, воски, мыла, детергенты	58
Дикарбоновые, непредельные, оксикислоты	61
Аминокислоты	67
Углеводы	72
Дисахариды, полисахариды	77
Гетероциклические соединения	81
Нуклеиновые кислоты, ферменты, витамины	85
Полимерные материалы	90

ВВОДНАЯ ЛЕКЦИЯ

Предмет органической химии. Причины выделения ее в самостоятельную науку. Теория Бутлерова. Роль и значение современных достижений органического синтеза.

Электронное строение атомов второго периода. Типы химических связей: ковалентная, ионная, семиполярная, координационная, водородная, полярность связи. Гибридные состояния и валентности атомов углерода, кислорода, азота. Строение σ - и π -связей. Двойная и тройная связь. Структурные формулы, классификация органических соединений.

Если общая химия изучает вещества и их взаимные превращения, то органическая химия изучает в основном углеродсодержащие вещества и поэтому является частью общей химии. Органическую химию иногда называют химией соединений углерода.

Как наука органическая химия сформировалась в XIX веке, хотя человечество всегда имело дело с органическими веществами: углеводами (сахар, хлеб, дерево), кислотами (уксус), спиртами (вино).

Вычленение органической химии в отдельную науку вызвано промышленным прогрессом, разделением общественного труда, необходимостью интенсифицировать производительность труда, с тем чтобы получить максимальную прибыль при минимальных затратах, то есть связано с развитием товарно-денежных отношений, формированием общественного класса – буржуазии.

Дадим основные понятия химии.

Валентность – это способность атомов одного вида присоединять определенное количество атомов своего или другого вида. Например: H_2 , OH_2 , NH_3 , SiH_4 , Fe_2O_3 .

Валентность определяется числом неспаренных электронов в атоме и может быть переменной. Например: FeO и Fe_2O_3 , NO и N_2O_3 .

Химическая связь. Взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул простых и сложных веществ, называют химической связью. Связи бывают **ионные**, образованные за счет электростатического притяжения. **Ковалентные** – за счет двух электронов (электронной пары), принадлежавших разным атомам. Причем, бывают σ - и π -связи. **Донорно-акцепторные** – за счет обобщения электронной пары, принадлежавшей одному атому. **Водородные связи**, как частный случай донорно-акцепторной связи, осуществляющейся

между атомом-донором и атомом водорода-акцептором. **Семиполярные (полуполярные)** – случай смещения ковалентной и ионной связи часто реализуется в нитросоединениях.

Огромный вклад в развитие органической химии внес наш соотечественник **Александр Макарович Бутлеров** (1828-1886 гг.). (В 1854 г. защитил докторскую диссертацию, с 1857 г. – профессор. В 1861 г. становится ректором Казанского университета. В 1864 – 1866 г.г. написал учебник органической химии, где впервые весь накопленный фактический материал был изложен согласно им же разработанной теории, в основу которой легли следующие положения:

1. В молекуле вещества существует определенная последовательность химических связей между атомами.

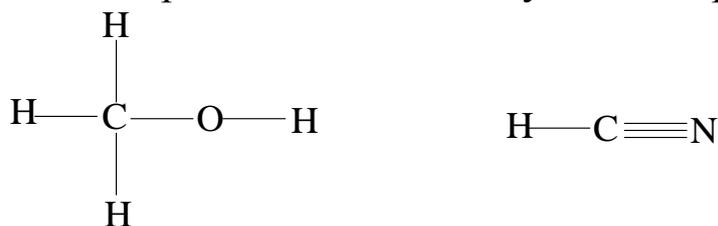
2. Органические вещества имеют строго определенный состав и строение .

3. Различное химическое строение при одном и том же составе обуславливает явление изомерии.

4. В реакциях изменяются не все, а только определенные связи, и изучая продукты реакции, можно установить строение вещества.

5. Реакционная способность атомов в веществе зависит от того, с какими другими атомами они непосредственно связаны, то есть атомы в молекулах взаимно влияют друг на друга.

Шотландский химик **Купер** предложил химические связи между атомами изображать черточками, и знак элемента снабжался числом черточек, равным его валентности. Так, формулы метилового спирта и синильной кислоты представляются следующим образом:



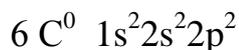
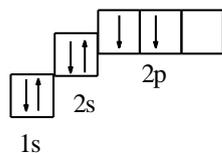
Характерными особенностями органических веществ являются природное либо синтетическое происхождение, горючесть, низкие температуры плавления (ниже 500 °С). К настоящему времени известно более 5 млн органических веществ и всего около 500 тыс. неорганических. Воспроизводство веществ в лабораторных, а затем и в промышленных условиях (синтез витаминов, лекарственных веществ, полимерных материалов, гербицидов) явилось мощным стимулом развития органической химии.

Электронное состояние атома углерода

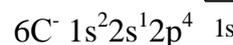
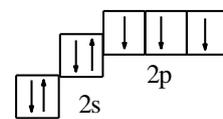
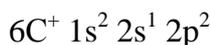
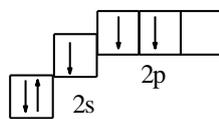
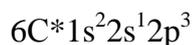
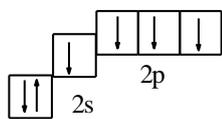
Основополагающим понятием в химии является понятие валентности, то есть **способности одного типа атомов присоединить определенное число другого типа атомов**. Например, атом углерода может присоединить четыре атома водорода, или два атома водорода и один атом кислорода, два атома кислорода, или один атом водорода и один атом азота, то есть сумма связей (валентность) должна всегда быть равной четырем. В ионах (положительных, либо отрицательных) валентность может быть другой.

Валентность атомов легко определяется, если известен порядковый номер атома в периодической таблице. Разберем это на типичных для органических соединений атомах.

Заполнение электронов по электронным ячейкам проводится по известным правилам Гунда и Паули. Порядковый номер атома углерода 6. Следовательно, **атом углерода** имеет шесть электронов, порядок заполнения электронных ячеек следующий:

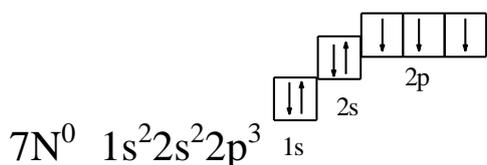


Поскольку валентность атома определяется числом неспаренных электронов, то у атома углерода валентность равна двум. Окись углерода $C=O$ – соединение, в котором углерод формально двухвалентен. Однако в большинстве органических соединений **атом углерода четырехвалентен**, это обусловлено тем, что при получении дополнительной энергии, в возбужденном состоянии в атоме происходит перенос одного электрона с 2s-орбитали на свободную 2p-орбиталь

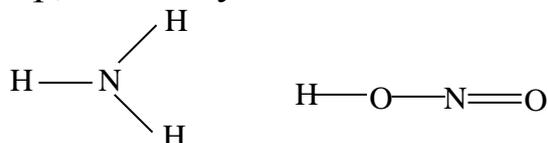


Валентность катион-углерода (частицы без одного электрона) или аниона (частицы с лишним электроном) определяется числом неспаренных электронов, т. е. **равна трем**.

Кроме атома углерода в органических соединениях часто содержатся атомы кислорода, азота, серы. Поэтому следует запомнить электронное строение этих атомов

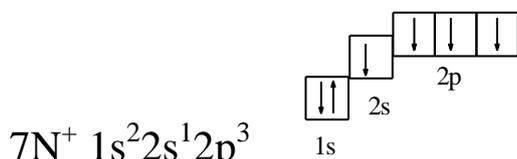


Азот в большинстве соединений **трехвалентен**, например, в молекулах аммиака и азотистой кислоты.

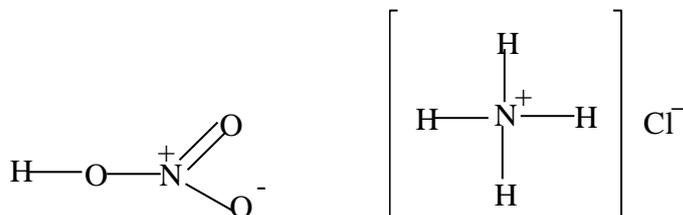


Однако имеется много веществ, где валентность атома азота выше трех. В частности, в азотной кислоте и хлористом аммонии.

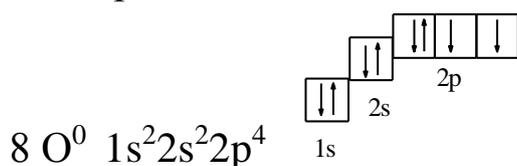
При образовании этих веществ азот теряет один электрон с 2s-орбитали (передает электрон атому кислорода или катиону водорода), при этом становится катионом (изоэлектронен атому углерода) **валентность азота повышается до четырех**



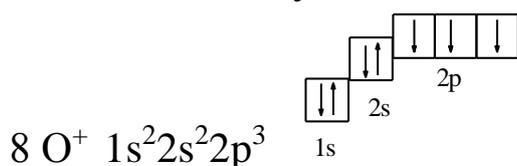
В соответствии с этим структурная формула азотной кислоты и аммония будет выглядеть следующим образом:



Электронное состояние **атома кислорода** указывает на то, что кислород в обычном состоянии **двухвалентен**

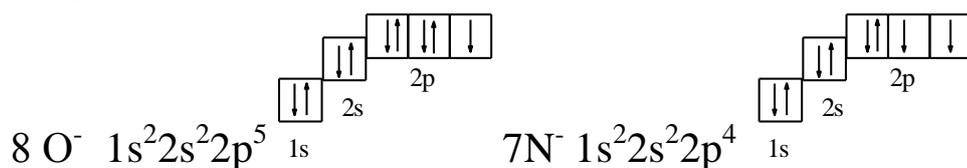


Однако при передаче одного электрона какому-либо другому **атому кислород может быть трехвалентным**. Например, в ионе гидроксония H_3O^+ кислород изоэлектронен атому азота, поскольку один электрон с 2p-орбитали передается протону.



Совершенно очевидно, если **атомы углерода, азота, кислорода**, принимая по одному электрону, переходят в анионное состояние, то

валентность этих атомов снижается на единицу. Например, OH^- , NH_2^- .

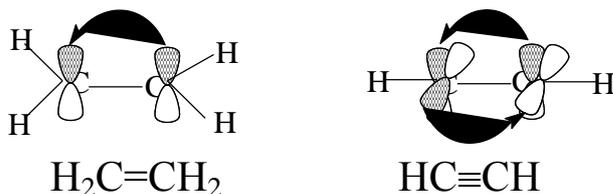


Поэтому структурные формулы ионов следует изображать как



Для правильного написания структурных формул органических соединений нужно учитывать не только валентности атомов, но и тип гибридизации (пространственного расположения атомных орбиталей в пространстве).

Атомы углерода, азота и кислорода могут находиться в sp^3 -, sp^2 - и sp -состояниях, которым соответствуют валентные углы 109° , 120° и 180° . В качестве иллюстраций приведем строение молекул метана, этилена и ацетилена



Реакционная способность органических соединений определяется электростатической и орбитальной составляющими, то есть, чем больше электрический заряд на атоме, или чем ближе по орбитальной симметрии подходят атомы друг другу, тем больше вероятность протекания взаимодействия между этими атомами. Поскольку в настоящее время нет полной ясности о вкладах зарядной и орбитальной составляющих в направление реакции (не разработан математический аппарат), упростим рассмотрение всех реакций в органической химии и будем учитывать только зарядный контроль (то есть электростатическую составляющую). Это означает, что реакция будет с наибольшей вероятностью протекать по тому месту, где содержится наибольший положительный или отрицательный (целый или частичный) заряд.

Для правильного определения знака заряда на том или другом атоме в органическом соединении необходимо помнить не абсолют-

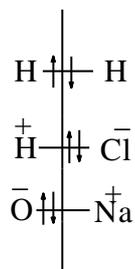
ную величину электроотрицательности элементов, а тенденцию изменения.

Электроотрицательность элементов (по Поллингу)

Li(1)	Be(1,5)	B(2)	C(2,5)	N(3)	O(3,5)	F(4)
K 0.8	B 2.0	Br 2.8				
Na 0.9	H 2.1	N 3.0				
Li 1.0	P 2.1	Cl 3.0				
Ca 1.0	C 2.5	O 3.5				
Mg 1.2	S 2.5	F 4.0				
Be 1.5	J 2.5					

Под электроотрицательностью понимается способность атомов притягивать к себе электронную плотность химической связи, в результате чего происходит поляризация связи и один из атомов приобретает частичный положительный заряд, а другой – частичный отрицательный заряд.

Ниже приведен рисунок, иллюстрирующий явление электроотрицательности. В молекуле водорода электронная плотность распределена симметрично относительно атомов, тогда как в молекуле хлористого водорода электронная плотность смещена в сторону атома хлора, в результате химическая связь поляризуется: на атоме водорода появляется положительный, а на атоме хлора – отрицательный заряд. Поляризация связи O-Na приводит к сдвигу электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома кислорода, в результате атом натрия получает положительный заряд. Предельный случай поляризации, разрушение химической связи приводят к образованию ионов

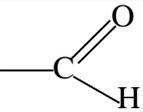
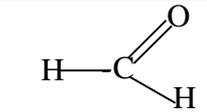


Диссоциация кислот в водных растворах

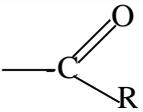
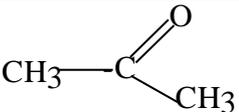
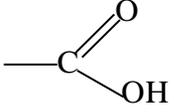
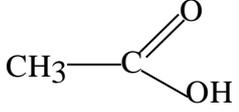
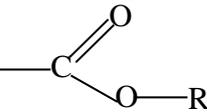
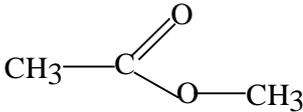
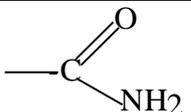
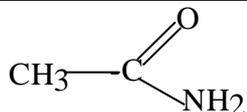
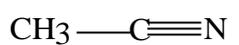


Итак, необходимым условием протекания химической реакции будем в первом приближении считать наличие поляризованных связей в молекулах органических соединений.

Классификацию органических соединений проводят по функциональным группам

Функциональная группа	Название	Класс соединений	Примеры
1	2	3	4
C-H	Метин	Парафины	CH ₃ -CH ₃ Этан
C-Hal	Галогено	Галогенопроизводные	CH ₃ Cl Хлористый метил
C-OH	Гидрокси	Спирты, фенолы	CH ₃ OH Метанол C ₆ H ₅ OH Фенол
C-SH	Тио	Меркаптаны, Тиоспирты	CH ₃ SH Метилмеркаптан
C-NH ₂	Амино	Амины	CH ₃ NH ₂ Метиламин
C-NO ₂	Нитро	Нитроалканы	CH ₃ NO ₂ Нитрометан
C-SO ₃ H	Сульфо	Сульфокислоты	C ₆ H ₅ SO ₃ H Бензолсульфокислота
	Формил	Альдегиды	 Муравьиный альдегид

Окончание табл.

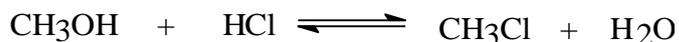
1	2	3	4
	Кето Карбонильная	Кетоны	 Ацетон
	Карбоксил	Карбоновые кислоты	 Уксусная кислота
	Сложноэфир- ная	Сложные эфиры	 Метилацетат
	Карбамидная	Амиды	 Ацетамид
	Нитрильная	Нитрилы	 Ацетонитрил
	Азо	Азосоединения	 Азобензол

Запомним простое правило. Несмотря на кажущуюся сложность органических веществ, основными реакционными центрами в них являются функциональные группы. Исключение составляют алканы, где функциональных групп нет и реакции происходят по связям С-С или С-Н.

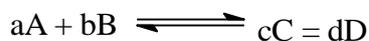
Учение о химических реакциях состоит из двух больших разделов – учение о химическом равновесии и учение о скоростях химических реакции. Оба эти раздела являются предметом курса физической химии и здесь рассматриваться не будут, но некоторые выводы, следующие из этих разделов, необходимо помнить при изучении курса органической химии, чтобы глубже понять сущность реакции органических соединений.

Как правило, большинство реакций обратимо. Наступает **равновесие, при котором количество образовавшихся веществ равно количеству распавшихся.** Это состояние принято изображать в виде

уравнения, где с правой стороны находятся вещества, вступившие в реакцию, а слева – вещества, образовавшиеся в процессе реакции. Между ними ставятся стрелки – знак равновесия. Например:



В общем виде состояние равновесия запишем как



В математической форме состояние равновесия запишем как закон действующих масс

$$V_1 = K_1[A]^a[B]^b \quad V_2 = K_2[C]^c[D]^d, \text{ поскольку } V_1 = V_2, \text{ то}$$

$V_1/V_2 = K_1/K_2 = K_p = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b$, т.е. константа равновесия в разбавленных растворах пропорциональна изменению концентраций веществ. В обычных условиях реакцию проводят в концентрированных растворах, поэтому в уравнение константы равновесия выражение концентрации необходимо заменить на активности (a), где $a = f \cdot c$.

Термодинамика утверждает, что

$RT \ln K_p = -\Delta G$, где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, °K; ΔG – изменение свободной энергии системы.

Отсюда константа равновесия является степенной функцией

$$K_p = e^{-\Delta G / RT}.$$

Для процессов, протекающих при постоянном давлении, $p = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – изменение теплосодержания (энтальпии);

ΔS – изменение неупорядоченности (энтропии).

Таким образом, движущей силой химической реакции является её стремление к уменьшению запаса энергии, то есть к уменьшению энтальпии и увеличению энтропии.

Критерием самопроизвольно протекающих реакций является отрицательное значение энергии Гиббса, то есть $\Delta G < 0$. Самопроизвольные реакции сопровождаются экзотермическим эффектом ($\Delta H < 0$) и чем он больше, тем выше химическое сродство реагентов друг к другу.

Для эндотермических реакций ($\Delta H > 0$), имеющих $\Delta S < 0$, протекание невозможно ни при каких температурах.

Для реакций с $\Delta S > 0$ протекание возможно, но только при таких температурах, когда вычитаемое $-T\Delta S$ превышает положительное значение энтальпии ($\Delta H > 0$). При $\Delta S < 0$ возможность протекания эк-

зотермической реакции определяется небольшим по абсолютной величине произведением ($+ T\Delta S$).

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, АЛКАНЫ

Номенклатура, изомерия, конформеры, способы получения, изомеризация, реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, окисления.

К алканам относят насыщенные углеводороды состава C_nH_{2n+2} ($n = 1, 2, 3, \dots$), не содержащие каких-либо функциональных групп.

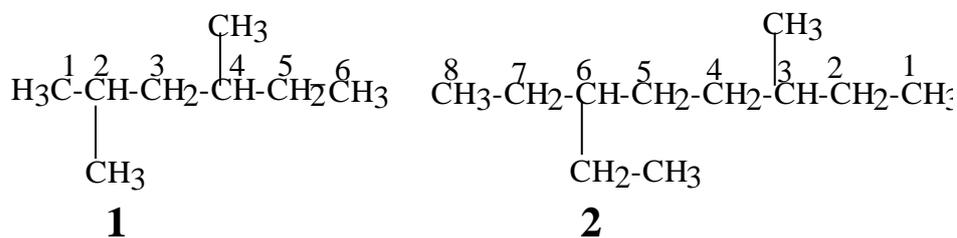
Номенклатура (способ названия). Первые четыре углеводорода имеют исторические названия. Названия последующих строятся из названия греческих и латинских числительных с добавлением окончания **ан**. При отсутствии одного атома водорода углеводородный остаток называется радикалом и для его обозначения в названии окончание **ан** заменяют на **ил**.

Пример

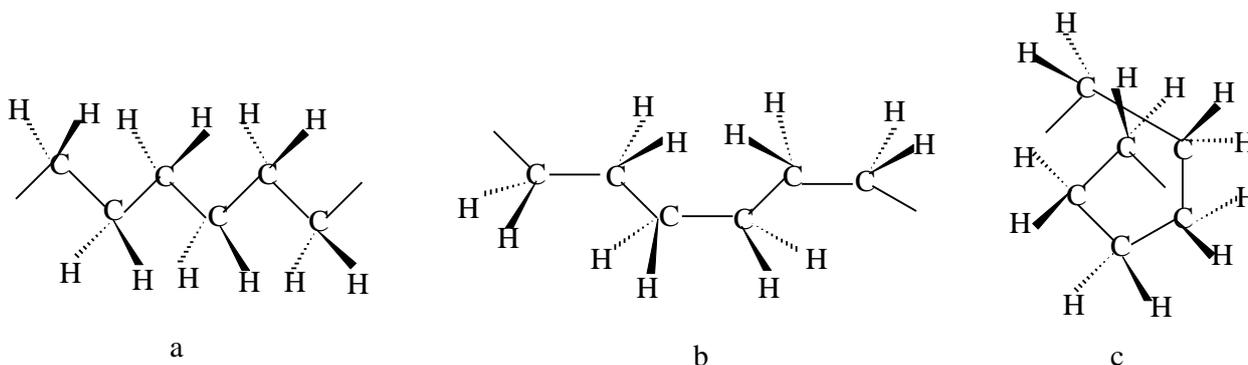
- | | | |
|--------------------|-----------|---------------------------------|
| 1. Метан (метил) | 6. Гексан | 11. $C_{11}H_{24}$ - Ундекан |
| 2. Этан (этил) | 7. Гептан | 12. $C_{14}H_{30}$ - Тетрадекан |
| 3. Пропан (пропил) | 8. Октан | 13. $C_{20}H_{42}$ - Эйкозан |
| 4. Бутан (бутил) | 9. Нонан | 14. $C_{30}H_{62}$ - Триконтан |
| 5. Пентан (пентил) | 10. Декан | |

Названия разветвленных углеводородов, согласно правилам ИУРАС (Международный союз по чистой и прикладной химии), строятся из названия углеводорода с самой длинной неразветвленной цепью с указанием положения и числа заместителей, причем первый заместитель должен иметь наименьший номер.

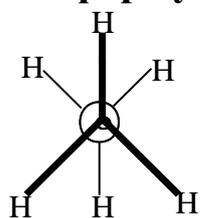
Например: соединение **1** называют 2,4-диметилгексан, а соединение **2** – 3-метил-6-этилоктан соответственно.



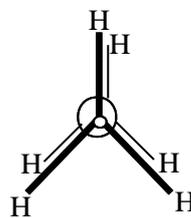
Вокруг простой С-С связи возможно свободное вращение, в связи с чем углеводород занимает в пространстве наиболее устойчивое положение. Поскольку валентный угол между связями -С-С-С составляет $109^{\circ}28'$, то нормальная цепь должна иметь вид **a**:



Углеводороды с разным расположением атомов углерода относительно друг друга называют конформерами. Из приведенных выше наиболее устойчивым является конформер *b*. Относительное расположение между замещенными атомами углерода в парафинах принято изображать в виде **формул Ньюмена**



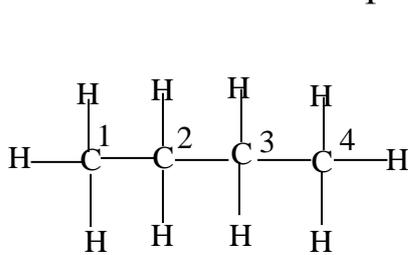
заторможенная конформация



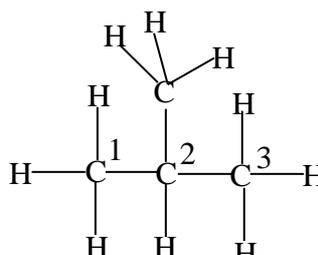
заслоненная конформация

Изомерия

Изомерами являются соединения, имеющие один и тот же состав, но разное строение. В частности, углеводород состава C_4H_{10} может быть линейным или разветвленным

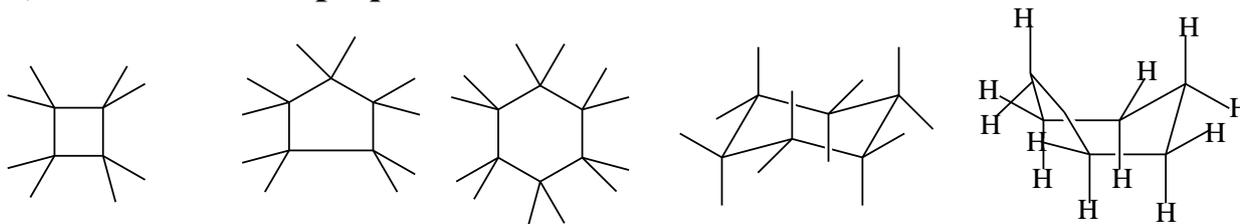


бутан



изобутан

Циклические парафины



Циклобутан, циклопентан, циклогексан. Конформеры циклогексана “кресло” и “ванна”

Нахождение в природе и способы получения

1. Природный и сопутствующий нефти газы (в основном метан).

2. Перегонка нефти дает петролейный эфир – t° .кип. 40-70⁰, углеводороды состава C₄-C₆.

Бензиновая фракция – t° кип. 70-180⁰, в основном линейные углеводороды состава C₆-C₁₀.

Керосиновая фракция – t° кип. 180 -240⁰, углеводороды C₁₀-C₁₄.

Соляровое масло – t° кип. 240 -360⁰, углеводороды C₁₄-C₂₀.

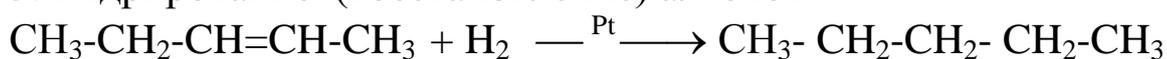
Мазут – t° кип. >360⁰.

3. Полукоксование бурого и каменного угля.

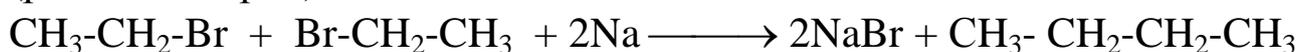
4. Каталитическое гидрирование (восстановление) угля, смол, мазута. Каталитическое гидрирование окиси углерода (синтез Фишера-Тропша)

$n\text{CO} + (2n+2)\text{H}_2$, (Co, MgO, ThO₂, SiO₂), 160-200⁰ \longrightarrow пропан, бутан (15%) + бензин (50%)

5. Гидрирование (восстановление) алкенов



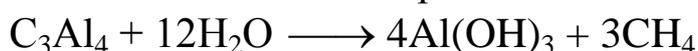
6. Взаимодействие алкилгалогенидов с металлическим натрием (реакция Вюрца)



7. Электролиз карбоновых кислот в щелочной среде (реакция Кольбе)



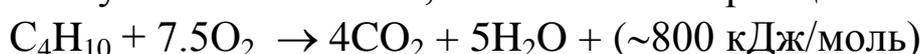
8. Синтез метана из карбида алюминия.



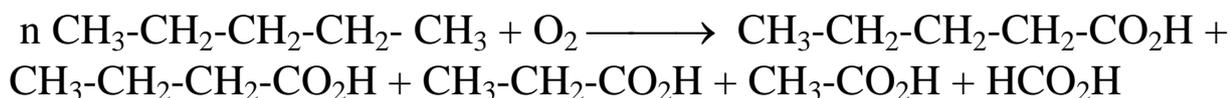
Химические свойства алканов

Алканы потому получили название парафинов (не имеющих сродства), что при обычных условиях практически не вступают во взаимодействие даже с активными реагентами, такими как хлор, кислород. Однако при высоких температурах все же проходят реакции, при этом может происходить как разрыв связей C-H, так и связей C-C. Ниже приведены основные реакции алканов.

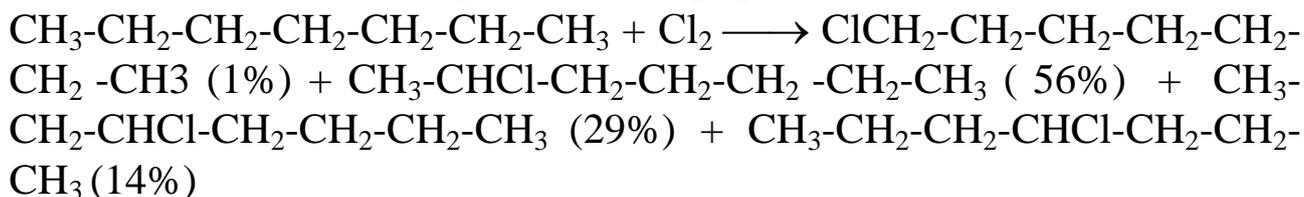
1. Глубокое окисление, окислительное расщепление (горение)



2. Окисление парафинов в присутствии катализаторов: окислов марганца, кобальта, железа до карбоновых кислот



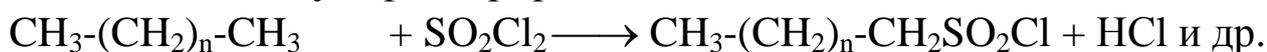
3. Радикальное галогенирование (хлорирование)



4. Радикальное нитрование окислами азота (реакция Коновалова)



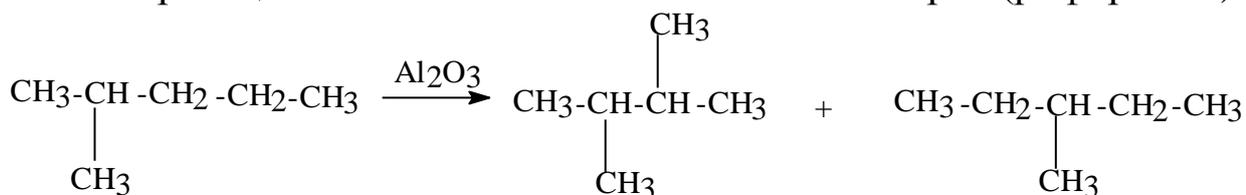
5. Радикальное сульфохлорирование



и получение из продукта сульфохлорирования поверхностно-активных веществ (ПАВ)

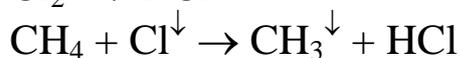
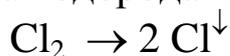


6. Изомеризация алканов на кислотных катализаторах (риформинг)



Радикальный механизм замещения атомов водорода в алканах

Рассмотрим путь превращения алкана в хлорированный алкан. Реакция галогенирования – радикальный процесс, то есть исходный продукт превращается в конечный с промежуточным образованием частиц (радикалов), имеющих неспаренный электрон. Это происходит следующим образом: под действием кванта света молекула хлора расщепляется на два атома, каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону (радикал). Атом хлора отрывает от алкана атом водорода, превращается в галогеноводород, а из алкана получается алкильный радикал. Встреча алкильного радикала с атомом хлора приводит к продукту замещения, хлористому метилу. В присутствии избытка хлора возможен повторный процесс, тогда заместятся два атома водорода на хлор и т.д.

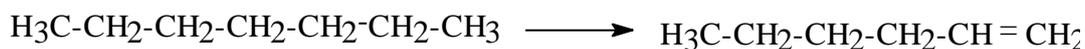
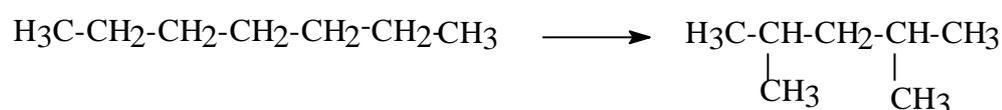
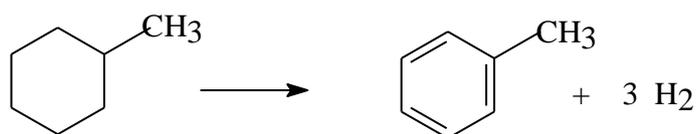
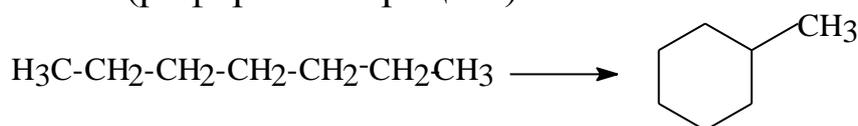


Если в реакцию с хлором вступает длинноцепной разветвленный углеводород, то появляется возможность образования нескольких

Моторное топливо, бензин

При сжатию в двигателе внутреннего сгорания алканов состава C_6-C_8 в присутствии воздуха образуются перекиси, вызывающие преждевременное воспламенение, без участия запальной свечи. Явление это называют детонацией. Детонация причиняет вред двигателю, приводит к преждевременному износу и не позволяет полностью использовать его мощность. Устойчивость бензина к детонации выражается **октановым числом**. У нормального (неразветвленного) **гептана** октановое число (о.ч.) принято за ноль (высокая способность к детонации), тогда как октановое число **2.2.4-триметилпентана** (техническое название **изооктан**) принято за 100 (равномерное горение).

Бензин с высоким октановым числом (85-95) соответствует содержанию 85-95% изооктана, получают его обработкой прямогонного бензина (о.ч. 30-45) при 500° и давлении 1-5 МПа в присутствии катализатора, содержащего окиси кобальта, молибдена, хрома и алюминия (риформинг-процесс)

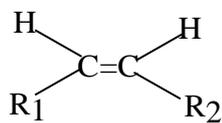


Основные процессы, происходящие при риформинге, представлены выше. Линейные углеводороды (прямогонный бензин) циклизуются, дегидрируются в ароматические углеводороды, изомеризуются в разветвленные, дегидрируются до алкенов с выделением низших углеводородов. То есть в результате получается смесь, состоящая из линейных и разветвленных алканов, алкенов и ароматических соединений, октановое число которой достигает 85-95.

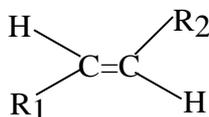
Дизельное топливо

В дизельных и ракетных двигателях, где ценной является способность топлива быстро загораться, самые ценные топлива состоят из нормальных углеводородов. В условной шкале возгораемости **цетановых чисел** точке 100 отвечает углеводород **цетан** $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, а точке 0 **метилнафталин**.

Для алкенов характерен еще один тип изомерии, геометрической изомерии, обусловленной отсутствием вращения вокруг двойной $C=C$ связи. Если при атомах углерода двойной связи присутствуют два заместителя, то они могут располагаться по одну сторону от двойной связи (цис-изомер), либо по разные (транс-изомер)



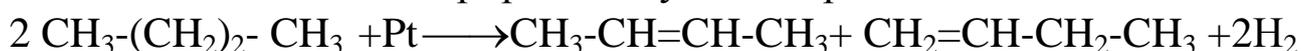
цис-изомер



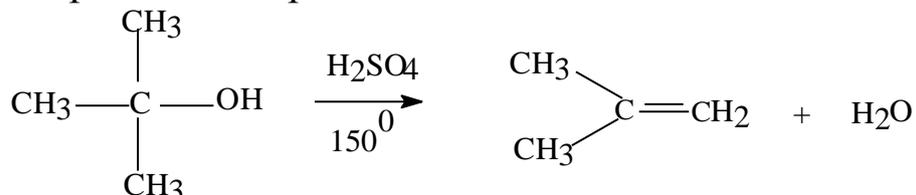
транс-изомер

Способы получения алкенов

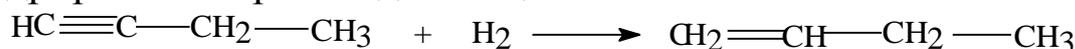
1. Каталитическое дегидрирование углеводородов



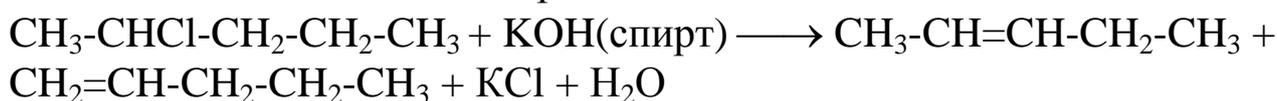
2. Дегидратация спиртов



3. Гидрирование производных ацетилена



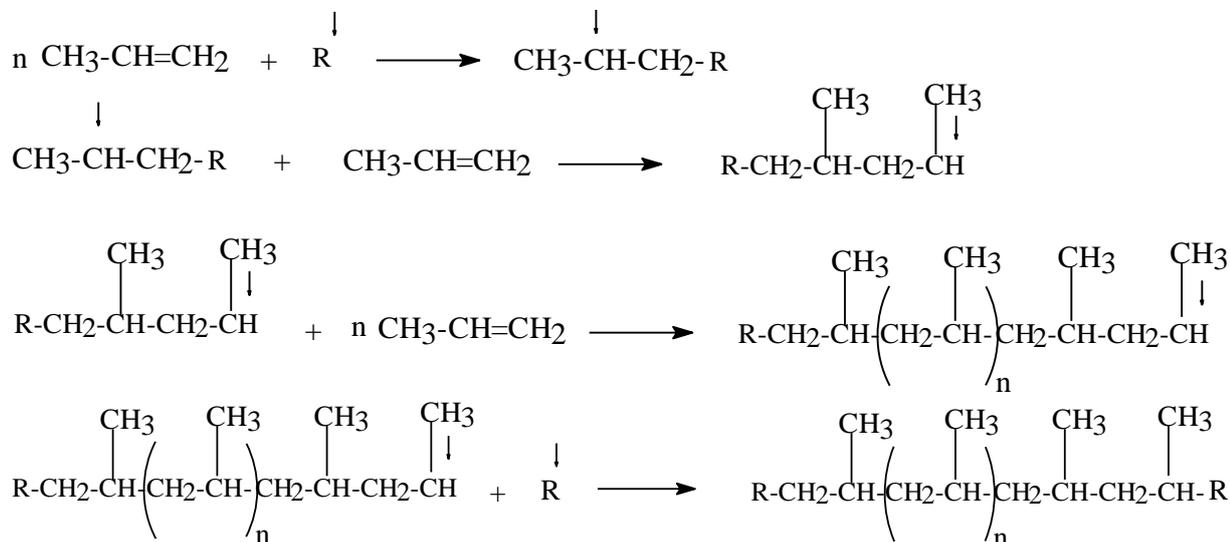
4. Отщепление галогеноводорода от алкилгалогенидов



Химические свойства алкенов

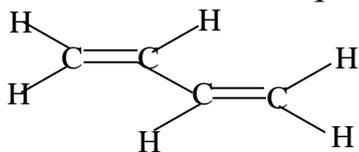
Прочность π -связи ниже прочности σ -связи и этим объясняется разнообразие реакций присоединения, в которые вступают алкены. Для простоты понимания высокой реакционной способности алкенов представим, что в какой-то момент времени флуктуации электронной плотности, находящейся на p -орбиталях sp^2 -гибридизованных атомов углерода, привели к полному перемещению электронов к одному из них. Такая (гипотетическая) ситуация представлена ниже

6. Реакции полимеризации алкенов, протекающие по радикальному механизму, идут в соответствии с приведенной ниже схемой. Первая стадия – инициирование цепи, вторая стадия – развитие цепи, третья стадия – обрыв цепи.

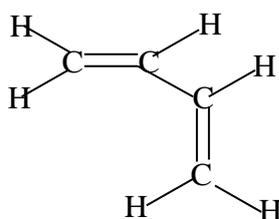


Диены, углеводороды с двумя двойными связями

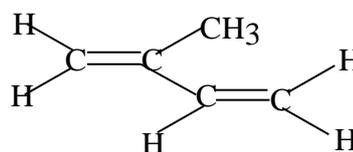
Среди диенов наиболее интересными являются бутадиен и изопрен, поскольку из них в промышленном масштабе получают каучук, из которого в свою очередь вулканизацией изготавливают резину, автомобильные и тракторные шины



цис-бутадиен

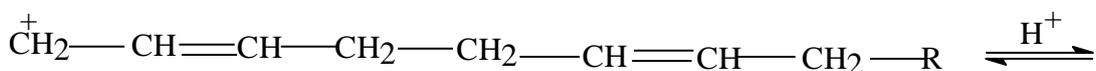
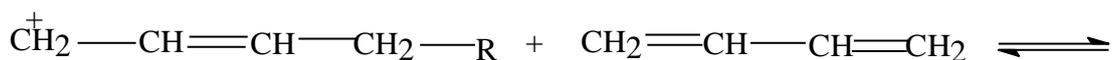


транс-бутадиен



цис-изопрен

В основе процесса получения каучука лежит реакция ионной либо радикальной полимеризации, развитие цепи протекает по механизму, приведенному ниже



АЛКИНЫ

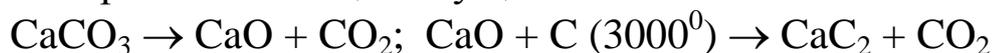
Алкины, соединения содержащие тройную связь, при которой между двумя атомами углерода присутствует одна σ - и две π -связи. В алкинах атомы углерода находятся в **sp**-гибридном состоянии, валентный угол составляет 180° , поэтому фрагменты молекулы с тройной связью линейны.

Номенклатура. Первым представителем алкинов является ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Гомологи ацетилена: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ метилацетилен, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ этилацетилен, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ диметилацетилен, $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{CH}$ гексилацетилен. Общая формула гомологов ацетилена $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Изомеры сложной структуры называют как соответствующие насыщенные углеводороды с указанием положения заместителей и тройной связи цифрами с заменой окончания **ан** на окончание **ин**. Например соединение $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ называется гептин-2.

Способы получения

Простейшим представителем алкинов является ацетилен. Его синтез из карбоната кальция осуществляется в несколько стадий



1. Получение ацетилена из карбида кальция



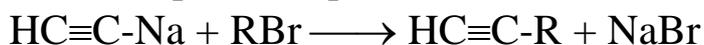
2. Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных



3. Алкилирование ацетилена. На первой стадии получают натриевое производное



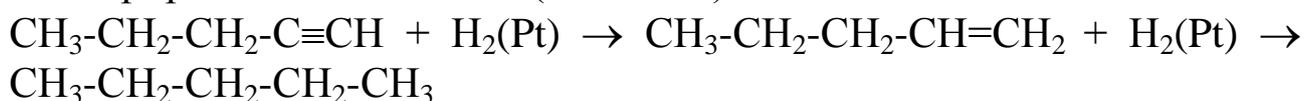
а затем проводят реакцию с алкилгалогенидом.



Химические свойства алкинов

Присутствие двух двойных связей делает ацетилены весьма реакционноспособными. Одна или обе π -связи легко разрываются под действием различных реагентов.

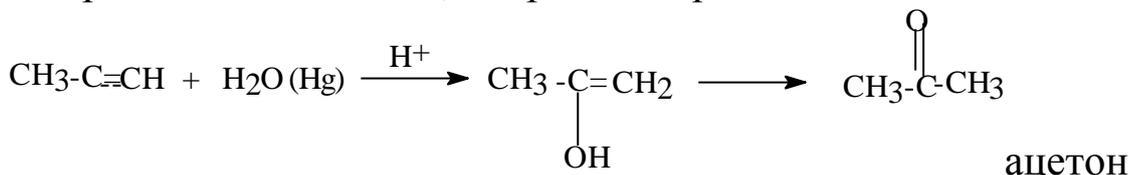
1. Гидрирование ацетиленов(см. выше)



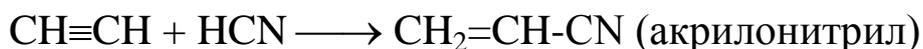
2. Присоединение галогенов



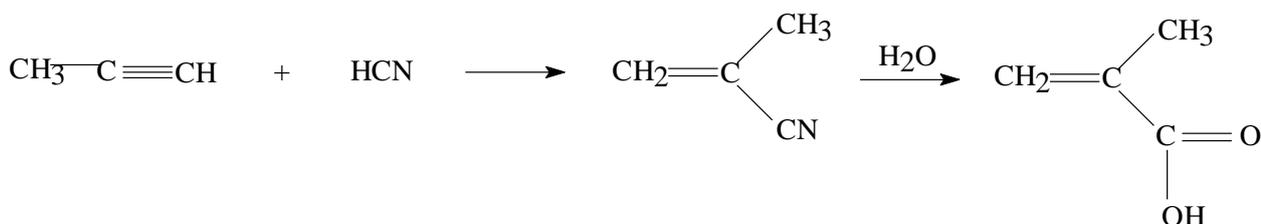
3. Присоединение воды, спиртов и карбоновых кислот



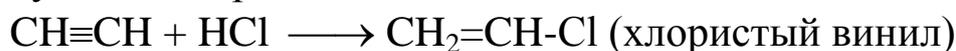
4. Присоединение минеральных кислот, галогеноводородов



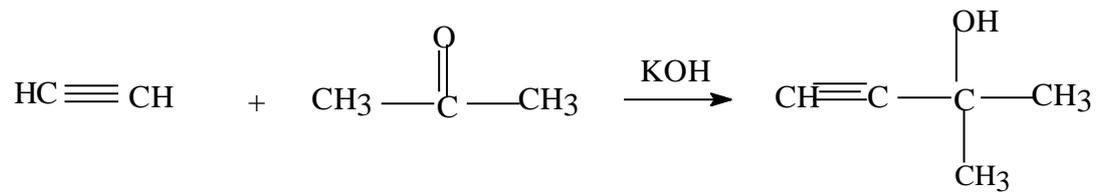
5. Получение метакриловой кислоты



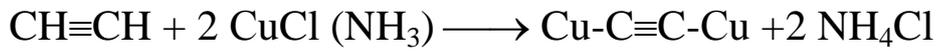
6. Получение хлористого винила



7. Присоединение альдегидов и кетонов



8. Образование солей (ацетиленидов)



9. При горении ацетилена в кислороде развивается температура до 2800°C , что используется для резки и сварки стали

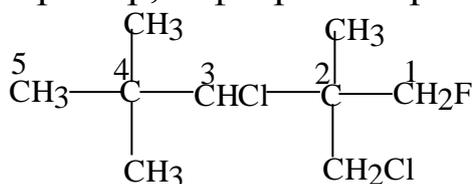


АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ

Номенклатура и изомерия галогенопроизводных. Способы получения, характеристика связи -C-Hal. Реакции нуклеофильного замещения галогена на гидроксильную-, тио-, нитро-, сульфо-, алкоксильную группы и галогена на галоген. Механизм реакции S_N2. Реакции элиминирования, правило Зайцева. Реакция сдвигания (реакция Вюрца), взаимодействие с магнием (реактив Гриньяра). Отдельные представители.

Номенклатура

Многие из алкилгалогенидов имеют названия, происходящие от названия алкильного радикала и соответствующего галогена. Например, хлористый метил CH₃Cl, хлористый этил C₂H₅Cl. Однако сложные углеводороды таким образом назвать трудно, поэтому используется номенклатура ИЮПАК, согласно которой в названии углеводорода указывают положение всех имеющихся заместителей цифрами, а положение галойда обозначается номером атома углерода, несущего галойд. Например, 1-фтор-2-хлорметил-2.4.4-триметил-3-хлорпентан



Способы получения

Реакция фтора с углеводородами сопровождается высоким тепловым эффектом, в результате чего углеводороды разрушаются и конечными продуктами становятся четырехфтористый углерод и фтористый водород. Непосредственное йодирование практически неосуществимо, поэтому йодпроизводные получают обходным путем. Прямое галогенирование удается только при действии на углеводород хлора и брома.

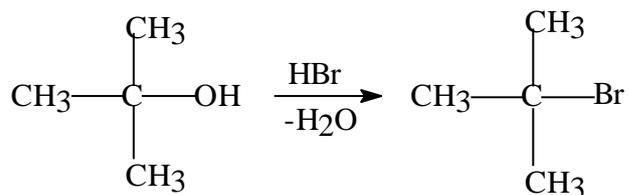
Мы уже рассматривали реакцию алканов с хлором, механизм ее, а также наиболее вероятные места присоединения хлора. Все те же рассуждения применимы и для реакции углеводородов с бромом. Напомним, что в присутствии избытка хлора или брома происходит последовательное замещение всех атомов водорода на галоген



Среди других способов получения необходимо упомянуть сле-

дующие:

1. При пропускании газообразного галогеноводорода через кипящий спирт

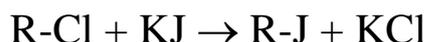


2. Присоединение галогеноводородов к алкенам (см. свойства алкенов).

3. Аллильное галогенирование алкенов, инициируемое перекисями и светом



4. Получение иодпроизводных реакцией обмена галогенами (реакция Финкельштейна)



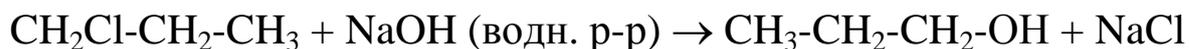
5. Получение фторпроизводных. Поскольку в атмосфере фтора разрываются все С-С и С-Н связи, поэтому для получения фторпроизводных разработана методика непрямого фторирования, например пропусканием этана над нагретой до 200⁰ солью трехвалентного кобальта



Химические свойства галогенопроизводных

Наиболее характерной реакцией алкилгалогенидов является реакция замещения атома галогена на какой-либо нуклеофил, то есть частицу или молекулу с отрицательным зарядом или неподеленной парой электронов. Действительно, связь С→Hal поляризована таким образом, что отрицательный заряд сосредотачивается на атоме галогена в силу большей электроотрицательности элемента, поэтому галоген может вытесняться другой частицей, несущей отрицательный заряд. Напомним, что это упрощенный подход к объяснению реакций замещения.

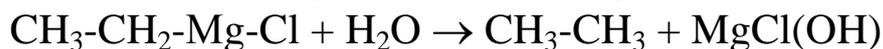
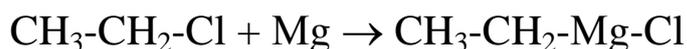
1. **Гидролиз галогенпроизводных** проводят водными растворами щелочей, что ведёт к образованию спирта. Побочной реакцией гидролиза является элиминирование, образование алкенов (см. выше)



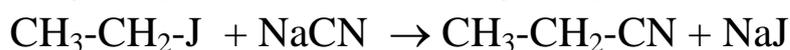
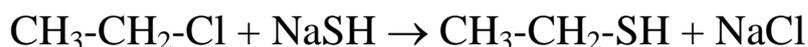
2. Реакция Вюрца. При обработке алкилгалогенидов щелочными металлами происходит сдвигание алкильных радикалов В том случае, если присутствуют алкилгалогениды, имеющие разный состав, то получается смесь углеводородов



3. Реакция Гриньяра. Металлический магний взаимодействует с алкилгалогенидами в абсолютном (безводном) эфире, что приводит к внедрению металла по связи С-Нal. Образовавшееся магнийорганическое соединение называют «реактив Гриньяра» и используют для получения углеводородов, спиртов, карбоновых кислот



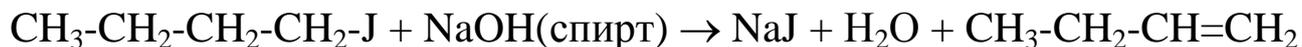
Нижеприведенные примеры показывают другие синтетические возможности алкилгалогенидов, в частности, из них можно получить меркаптаны, нитрилы, амины



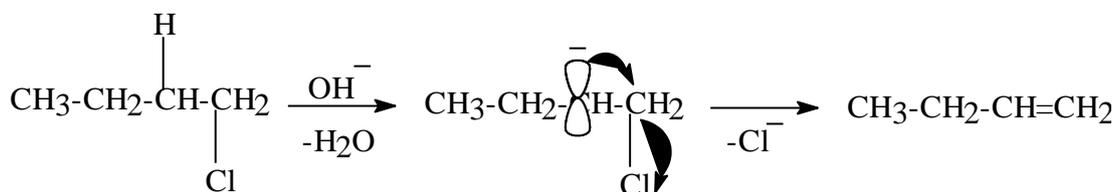
Механизм замещения. Различают два типа механизмов нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах. Мономолекулярный и бимолекулярный. Остановимся на рассмотрении бимолекулярного механизма замещения.

На первой стадии реакции осуществляется атака нуклеофилом - Nu (анионом) атома углерода, несущего галоген, с противоположной стороны от галогена. Далее происходит постепенное вытеснение галогена, связь С-Нal постепенно разрушается (ослабляется), а связь С-Nu упрочняется. Наконец, галоген уходит в виде аниона, а нуклеофил остается связанным с атомом углерода.

4. **Реакции элиминирования.** При действии на алкилгалогениды щелочью, растворенной в спирте, основным продуктом реакции является алкен, который образуется в результате отрыва галогеноводорода



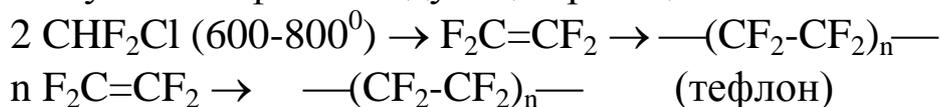
Механизм элиминирования. Гидроксильный анион отрывает протон от атома углерода, соседнего с группой, содержащей галоген. Карбанион стабилизируется путем выброса аниона галогена и образования алкена



Некоторые алкилгалогениды

CHCl_3 (хлороформ), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (хлористый этилен) используются для анестезии. CH_3Cl (хлористый метил), CH_2FCl (фторхлорметил) хладагенты. Тефлон-полимер, фторированный полиэтилен используется в агрессивных средах, устойчив к действию как кислот, так и оснований.

Получают тефлон следующей реакцией



Поливинилхлорид $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CHCl})_n\text{---}$ применяется как заменитель кожи, применяют для изготовления труб, электроизоляции.

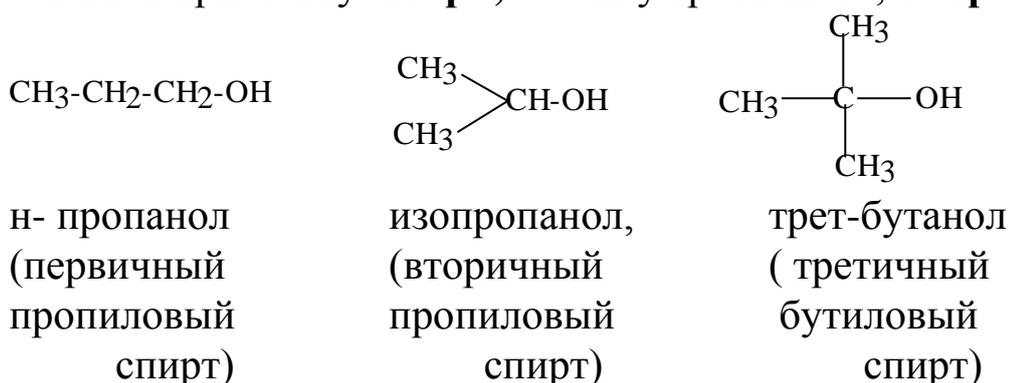
СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ

Классификация, номенклатура, изомерия. Способы получения: гидролизом галогенуглеводородов, восстановлением альдегидов и кетонов, гидратацией непредельных соединений. Получение фенолов из галогенпроизводных, сульфокислот, аминов.

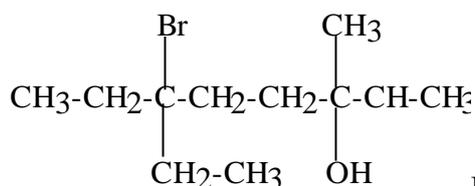
Характеристика связи О-Н в спиртах и фенолах, водородная связь. Химические свойства спиртов и фенолов, основность, кислотность, ассоциация. Замещение гидроксила на галоген, получение простых и сложных эфиров, реакции с минеральными кислотами. Реакции замещения водорода в фенолах: сульфирование, галогенирование, нитрование.

Представление о многоатомных спиртах и фенолах.

Спирты - это углеводороды, содержащие в своем составе гидроксильную группу ОН. Гидроксильные производные алканов или алкенов называют также алканолами или алкенолами, для их обозначения к названию углеводорода добавляется окончание **ол**. Первые два спирта не имеют изомеров, тогда как у пропанола уже два изомера. Бутанол имеет четыре изомера. Для названия изомеров часто используют приставки. Спирты линейной структуры называют **нормальными** (н), к названию спиртов с двумя метильными группами на конце цепи прибавляют приставку **изо**, но если гидроксильная группа находится у вторичного углеродного атома, то к названию спирта добавляют приставку **втор-**, а если у третичного, то **трет-**



Таким образом, изомерия спиртов включает изомерию скелета и изомерию положения гидроксильной группы. Спирты сложного строения обычно называют по номенклатуре ИЮПАК, так соедине-



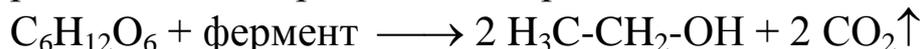
называется 3-метил-6-этил-6-бромоктанол-3.

Методы получения спиртов

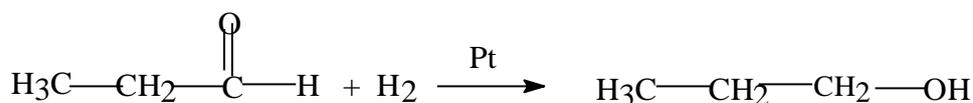
1. Гидратация алкенов



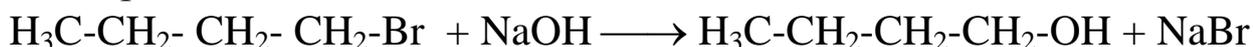
2. Ферментативное брожение сахаров



3. Восстановление альдегидов и кетонов



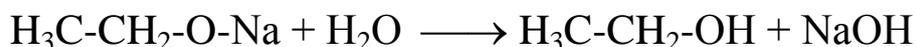
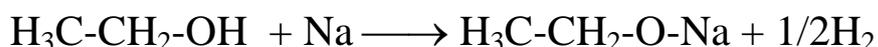
4. Гидролиз алкилгалогенидов



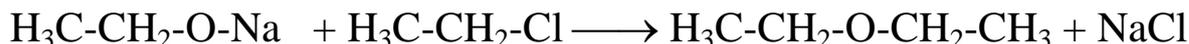
Химические свойства спиртов

Главная функция спиртов определяется ОН-группой. В силу различной электроотрицательности атомов ОН-группы у атома водорода появляется дефицит электронной плотности, тогда как у атома кислорода некоторый избыток, в результате связь $\text{O} \leftarrow \text{H}$ поляризована. Поэтому спирты обладают слабыми кислотными свойствами, реагируют с активными металлами щелочной группы, образуют ассоциаты. Приведем некоторые характерные реакции, в которые вступают спирты:

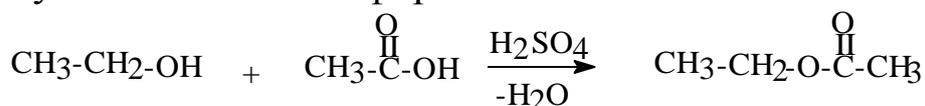
1. Взаимодействие со щелочными металлами



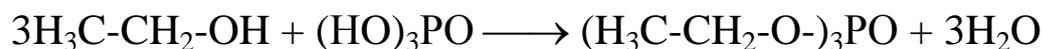
2. Получение простых эфиров



3. Получение сложных эфиров



4. Образование эфиров минеральных кислот (азотной, серной, фосфорной)



5. Замещение гидроксильной группы



Отдельные представители

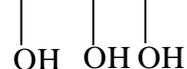
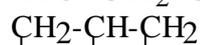
Метанол или древесный спирт. Сильно ядовит, 5-10 мл вызывают слепоту, 30 мл приводят к летальному исходу. Используется как растворитель при изготовлении антифризов, при производстве уксусного альдегида.

Этанол, обладает наркотическим действием. При содержании в крови человека 0,1% (125 мл водки) приводит в состояние возбуждения, 0,2% (250 мл) вызывает опьянение средней тяжести, 0,3% (375 мл водки) приводит к алкогольному отравлению. Используется в промышленности и медицине как растворитель.

Многоатомные спирты

Гликоли, спирты с двумя гидроксильными группами. Различают α -, β -, γ -гликоли и т.д. в зависимости от положения гидроксильных групп относительно друг друга.

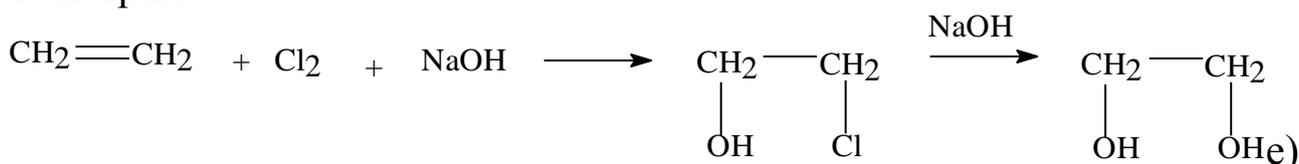
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ этандиол-1.2 (этиленгликоль)



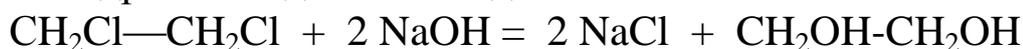
пропантриол-1.2.3 (глицерин).

Способы получения

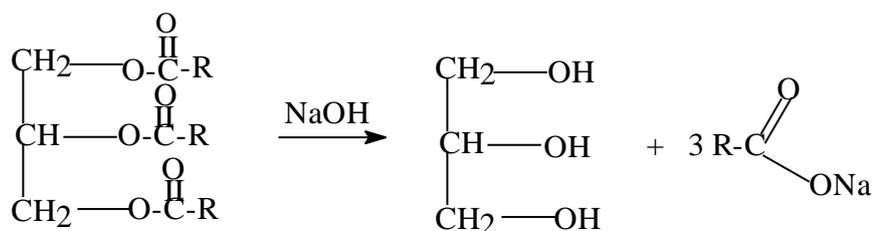
1. Гидролизом галогенгидринов. Получение из этилена и гипохлорита натрия



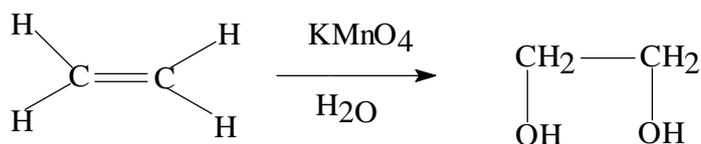
2. Гидролизом дигалогенидов



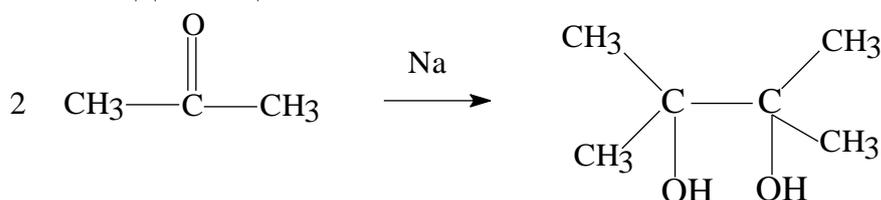
3. Получение глицерина гидролизом жиров



4. Окислением двойных связей перманганатом при пониженной температуре



5. Пинокалиновой конденсацией



Химические свойства

Гидроксильные группы гликолей могут реагировать совместно, либо независимо друг от друга. Поэтому иногда получается смесь продуктов. Гликоли обладают всеми свойствами спиртов.

1. Образуют эфиры (моно- и диэфиры).
2. Окисляются до кетонов или альдегидов.
3. Дегидратируют с образованием альдегидов либо кетонов.
4. При обработке галогеноводородами превращаются в галогенгидриды.
5. Образуют хелатные (мостиковые) соли.

Этиленгликоль применяется в производстве антифризов, в органическом синтезе.

Глицерин используется в производстве лакокрасочных изделий. Из глицерина нитрованием готовят взрывчатые вещества – динамиты.

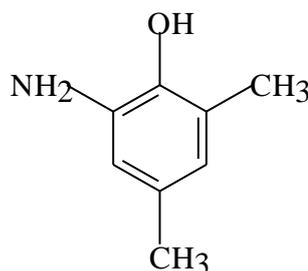
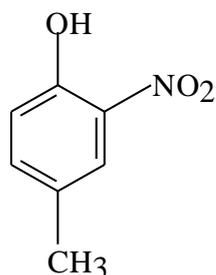
Пентаэритрит – четырехатомный спирт. Из него готовят лаки и краски. Целлюлоза, поливиниловый спирт относятся к полимерным спиртам.

Фенолы

Основные свойства, кислотные свойства. Реакции по гидроксильной группе, реакции в кольце.

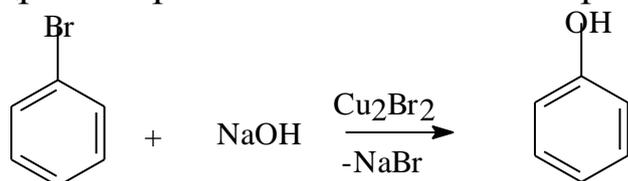
Ароматические соединения с функциональной группой OH непосредственно связанной с ароматическим кольцом. Соединения, с ароматическим кольцом, но гидроксильная группа в которых находится в боковой цепи относят к ароматическим спиртам.

Названия фенолов строятся по известным правилам, вначале указывается положение заместителей в кольце, а затем прибавляется слово фенол. Например: 2-нитро-4-метилфенол и 2-амино-4,6-диметилфенол

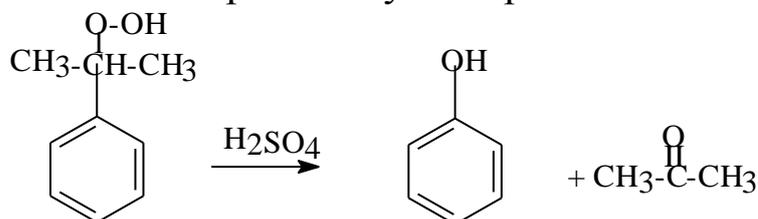


Методы получения фенолов

1. Из каменноугольной смолы.
2. Гидролиз ароматических галогенпроизводных



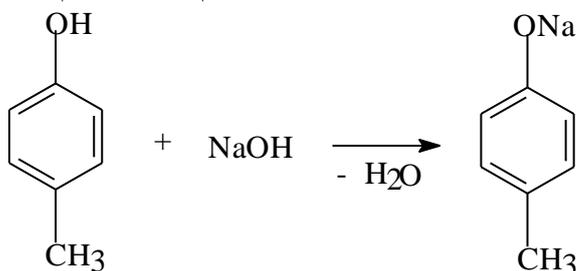
3. Разложение перекиси кумола разбавленными кислотами



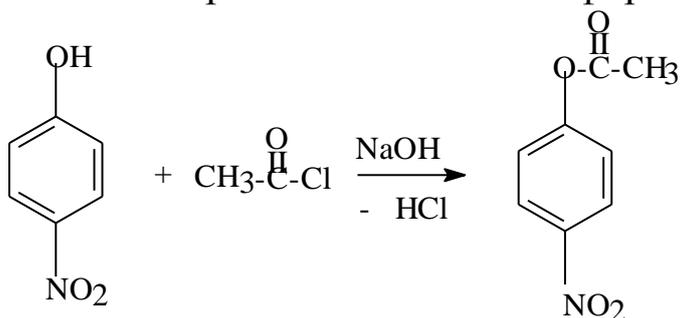
Химические свойства фенолов

Химические свойства фенолов определяются наличием двух функциональных групп, гидроксильной группы и ароматического кольца.

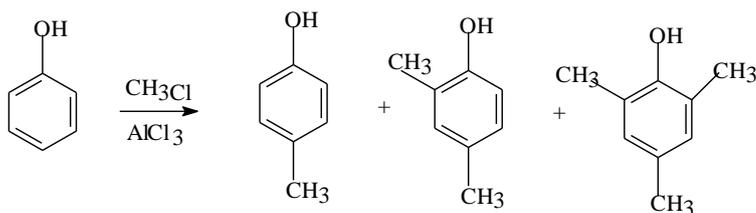
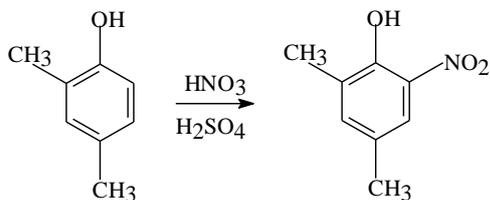
1. Реакции со щелочами



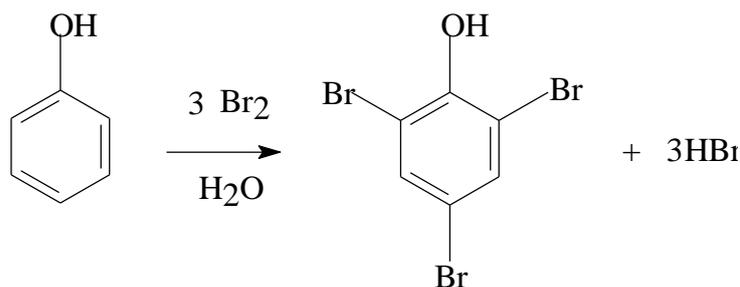
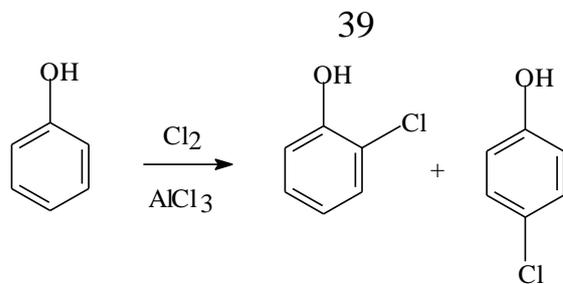
2. Образование простых и сложных эфиров



3. Реакции по кольцу: нитрование, алкилирование



4. Галогенирование



Реакция фенола с бромной водой приводит к образованию белого осадка трибромфенола. Это качественная реакция на фенолы.

Отдельные представители

Фенол, карболовая кислота, используется в органическом синтезе, производстве красителей, фенолформальдегидной смолы, производстве лекарственных веществ.

о-, м-, п-Крезолы, метилированные фенолы.

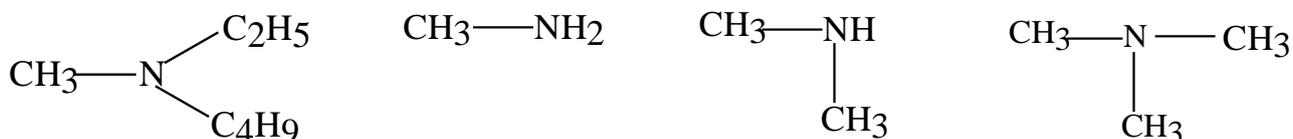
1.2-, 1.3-, 1.4-Ксилолы, диметилированные фенолы.

АМИНЫ

Строение, номенклатура, изомерия. Способы получения: восстановлением нитропроизводных, нитрилов, оксимов, алкилированием аммиака.

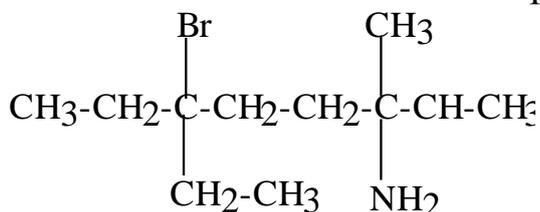
Основность аминов. Химические свойства, реакции по аминогруппе, галогенирование, взаимодействие с карбонильными соединениями, ацилирование. Образование аммониевых солей и оснований. Разделение первичных, вторичных и третичных аминов. Сульфамидные препараты.

К аминам относят углеводороды, производные аммиака, в состав которых входит группа $R-NH_2$, R_2-NH , R_3N где R – углеводородный радикал. В названии аминов указывают название углеводорода и добавляют слово **амин**. Если у аминогруппы находится один алкильный радикал, то амин называется первичным, если два – то вторичным, если три – третичным. Например, ниже приведенное соединение называют метилэтилбутиламин (он же третичный амин), далее метиламин, диметиламин, триметиламин



Углеводороды сложного строения называют по номенклатуре ИЮПАК, указывая положение аминогруппы (**амино**) в цепи. Например,

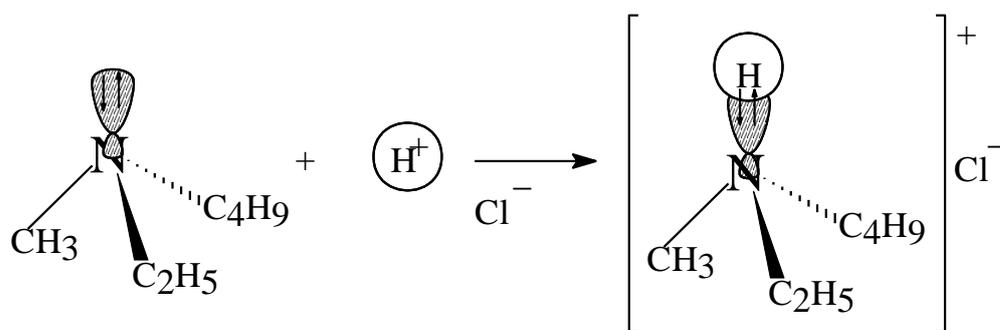
3-амино-3-метил-6-этил-6-бромоктан.



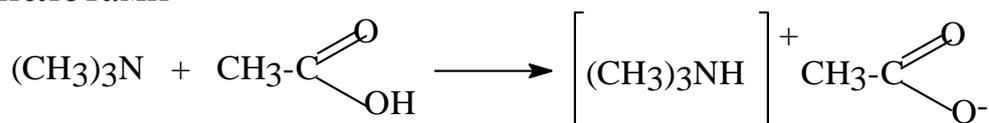
Соль, образованная алкиламином и кислотой, называется четвертичной аммониевой солью.

Способы получения аминов.

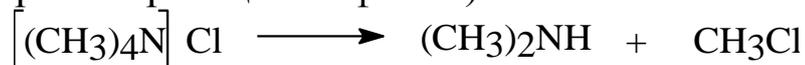
1. **Алкилирование аммиака алкилгалогенидами.** В частности, при обработке октилбромида аммиаком при повышенной температуре и давлении получается триоктиламин.



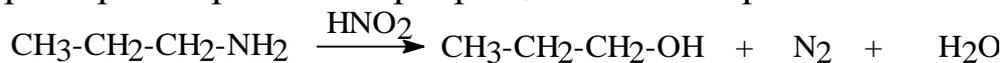
2. **Образование солей аммония** при реакции аминов с органическими кислотами



При нагревании четвертичных аммониевых солей происходит их распад (обратная реакция Гофмана).



3. **Действие азотистой кислоты на амины** является их характерной реакцией, позволяющей различить первичные, вторичные и третичные амины. Первичные амины уже при обычной температуре, а еще быстрее при нагревании превращаются в спирт.

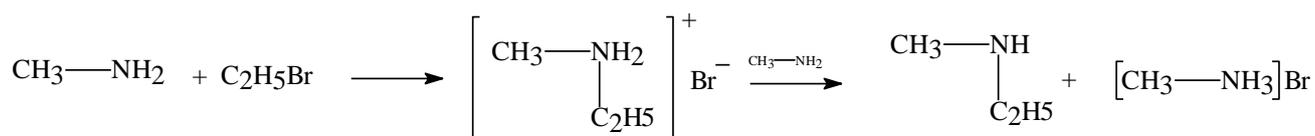


Вторичные амины при действии азотистой кислоты выделяют воду, образуя нитрозамины.

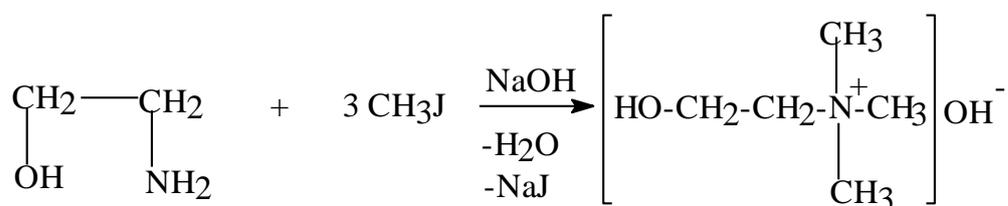


Третичные амины с азотистой кислотой реагируют только с образованием солей.

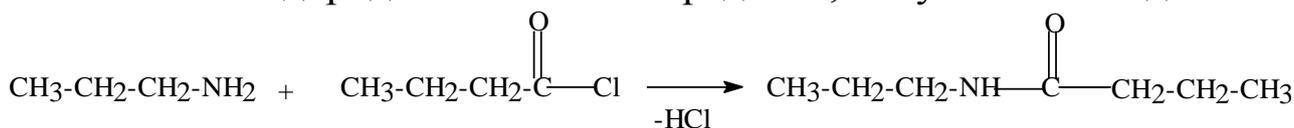
4. **Алкилирование аминов.** Алкилгалогениды легко присоединяются к аминам, первоначально образуется четвертичная аммониевая соль, которая в присутствии избытка амина переходит в алкилированный амин.



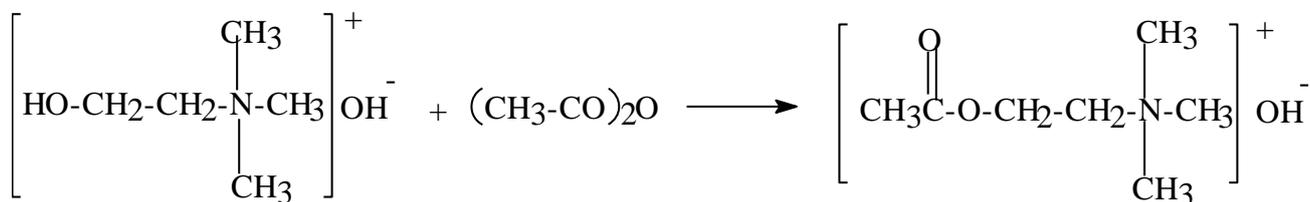
Аналогичным образом алкилируют аминоспирты, в частности, ниже приведена реакция образования холина.



5. Амиды. При действии на первичные и вторичные амины хлорангидридами или ангидридами кислот можно заменить связанный с азотом атом водорода на кислотный радикал, получаются амиды.

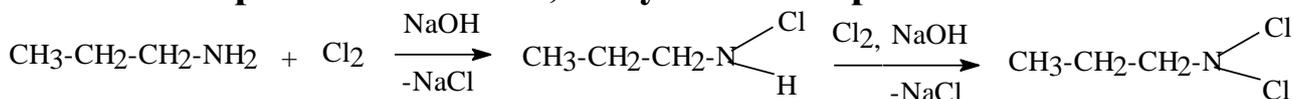


Ацилирование холина



Ацетилхолин переносчик нервных импульсов от коры головного мозга к мышцам.

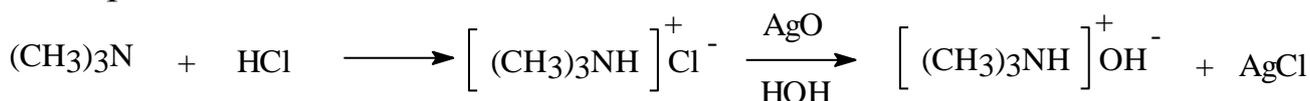
6. Галогенирование аминов, получение хлораминов.



Хлораминны используются для дезинфекции.

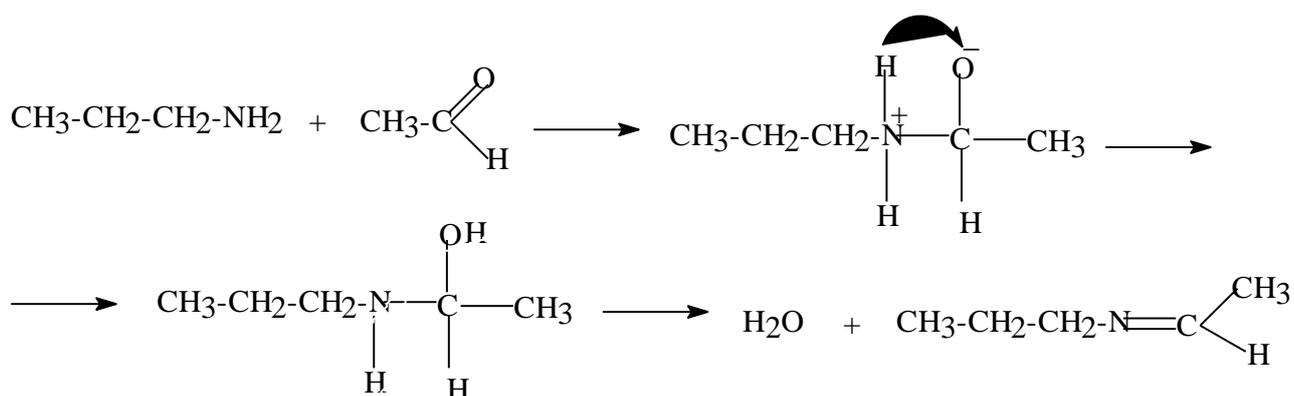
7. Получение четвертичных аммониевых оснований

Аммониевые основания являются сильными основаниями и по своим свойствам приближаются к щелочи (NaOH). Простой реакцией обмена аниона галогена на гидроксил ион аммониевое основание не получается, однако при действии водной окиси серебра на четвертичную аммониевую соль происходит выпадение соли серебра и образование четвертичного аммониевого основания.



8. Взаимодействие первичных аминов с альдегидами и кетонами.

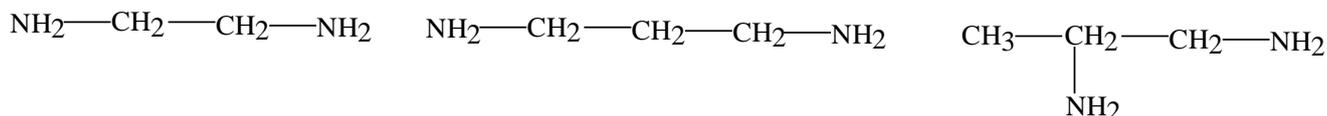
В результате взаимодействия первичных аминов с альдегидами и кетонами образуются замещенные имины



Отдельные представители

Диметиламин и триметиламин образуются при гниении рыбы и других белковых веществ. Триметиламин содержится в цветах некоторых растений и придает им отвратительный селедочный запах. Запах очень навязчив и длительно сохраняется кожей и волосами.

Диамины. Прочными являются лишь диамины, содержащие аминогруппы у различных углеродных атомов. Простейшим является этилендиамин. Следующий гомолог существует в двух структурно-изомерных формах 1.2-припилендиамин и 1.3-пропилендиамин (триметилендиамин). Номенклатура диаминов такая же, как и гликолей.



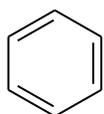
этилендиамин 1.3-пропилендиамин 1.2-припилендиамин
 Тетраметилендиамин (петрусцин) и пентаметилендиамин (кадаварин) образуются при гниении белковых веществ (мяса), ошибочно называют трупными ядами.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

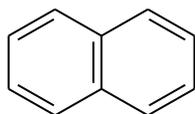
Ароматическое состояние, правило Хюккеля, энергия сопряжения. Гомологический ряд бензола, номенклатура, изомерия. Синтез бензола и его гомологов.

Химические свойства. Электрофильное замещение: галогенирование, нитрование, сульфирование, ацилирование. Ориентация при электрофильном замещении. Реакции боковых цепей. Конденсированные ароматические соединения: нафталин, антрацен, фенантрен, нафтахиноновые красители.

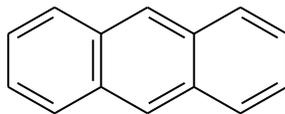
Термин “ароматические соединения” является случайным и появился в результате того, что первые представители этого класса (бензойный альдегид, бензойная кислота, толуол) имели приятный запах. К ароматическим относят бензол, соединения с конденсированными бензольными циклами: нафталин, антрацен, фенантрен и др), а также их производные



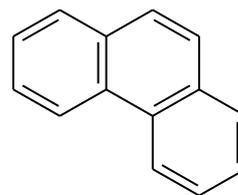
бензол



нафталин

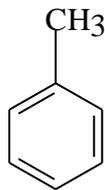


антрацен

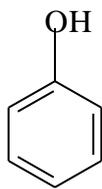


фенантрен

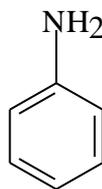
Производные могут содержать один или несколько заместителей, таких как CH_3 -, OH -, NH_2 -, CO_2H - и др. Некоторые названия производных бензола исторические



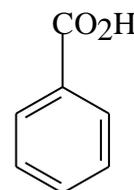
толуол



фенол



анилин



бензойная кислота

Согласно правилу Хюккеля, к ароматическим относят вещества, π -система которых содержит $4n+2$ электрона при $n = 1, 2, 3$, и т. д. Несмотря на то, что ароматические соединения обладают большой степенью ненасыщенности (формально три двойные связи), характерными для них являются реакции замещения атомов водорода в кольце.

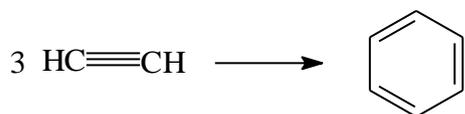
Способы получения и химические свойства

1. Выделение ароматических соединений из побочных продуктов коксовых и газовых заводов является основным источником их получения.

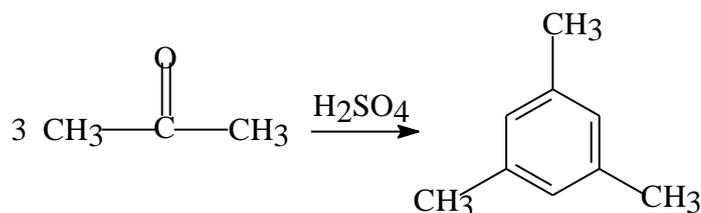
2. Нефть некоторых месторождений также содержит большое количество ароматических углеводородов.

3. Высокотемпературная каталитическая обработка бензина приводит к образованию смеси ароматических углеводородов.

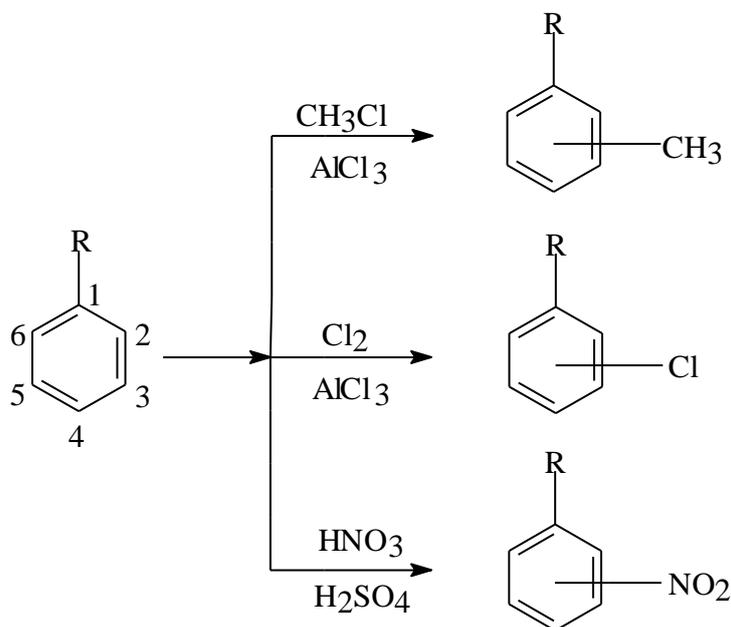
4. Синтетические методы позволяют получить разнообразные ароматические углеводороды. Например, ацетилен на кобальтовом катализаторе превращается в бензол



Ацетон под действием концентрированной серной кислоты превращается в мезитилен

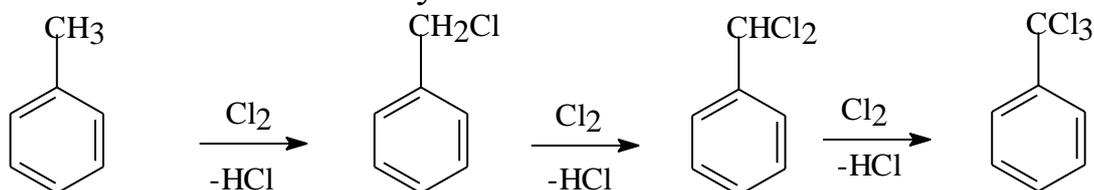


Многочисленные производные бензола получают реакциями электрофильного замещения. Место, куда присоединяются новые заместители (атома водорода), определяется природой первого заместителя **R**

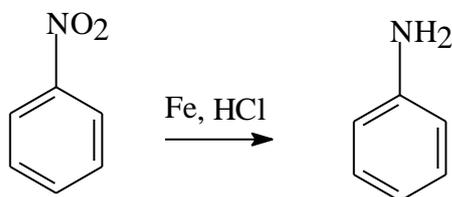


Если $R = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{Cl}$ и др. (орто-, пара-ориентанты), то среди продуктов реакции основным являются орто-, пара-производные, то есть новый заместитель присоединяется к атомам C_2, C_4 . Если $R = \text{CO}_2\text{H}, \text{NO}_2, \text{CCl}_3, \text{CN}$ и др. (мета-ориентанты), то основным продуктом будет производное, у которого новый заместитель находится у атома C_3 . Кроме реакций замещения для производных бензола возможны реакции функциональных групп.

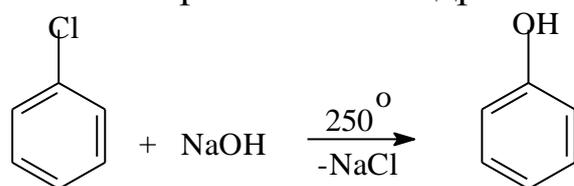
Галогенирование алкилированных производных при облучении протекает в α -положение боковой цепи. Напомним, что замещение атомов водорода в алканах также происходит при обработке последних галогенами на свету



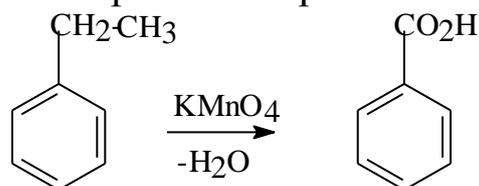
Восстановление нитрогруппы в нитробензоле приводит к анилину



Замещение атома хлора в кольце на гидроксил проводится при нагревании хлорбензола с гидроокисью натрия. Получается фенол

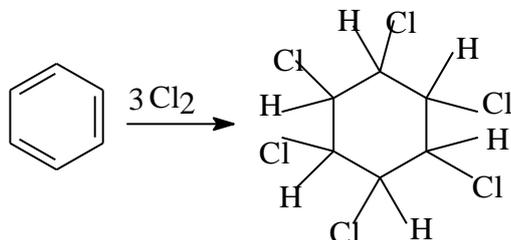


Особенностью алкилароматических соединений является то, что **окисление** их приводит к получению карбоновых кислот и, как правило, не затрагивает ароматическое кольцо

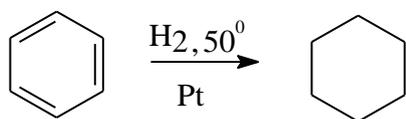


Реакции ароматических соединений, общие с алкенами

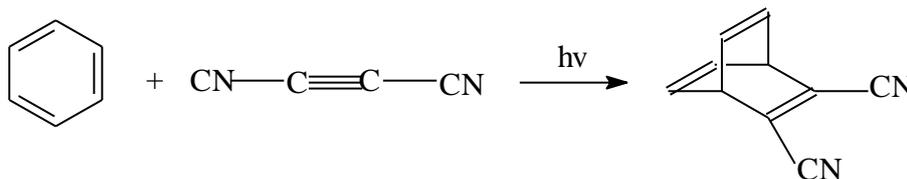
Реакции присоединения. Бензол при хлорировании на свету может присоединять шесть атомов хлора, превращаясь в гексахлорциклогексан



Гидрирование бензола в присутствии катализатора дает циклогексан

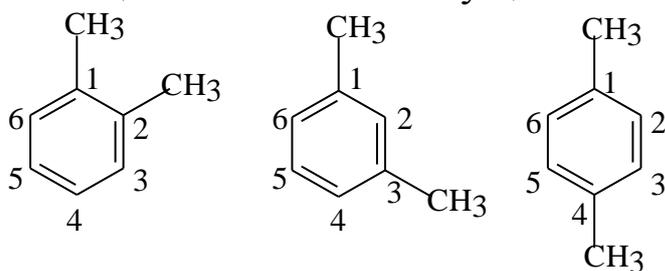


Реакции диенового синтеза. При облучении бензол присоединяет активные диенофилы, например дицианацетилен, получается бицикло[2.2]дицианоктатриен



Изомерия производных бензола

Монозамещенные бензола не имеют изомеров, тогда как для ди- и тризамещенных возможно существование нескольких изомеров

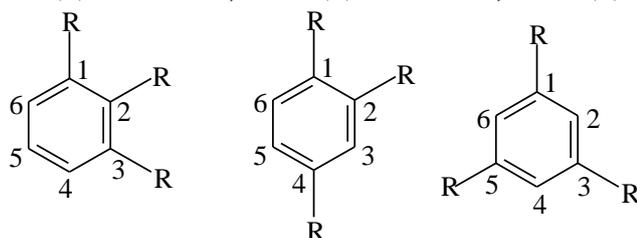


орто-

мета-

пара-диметилбензол

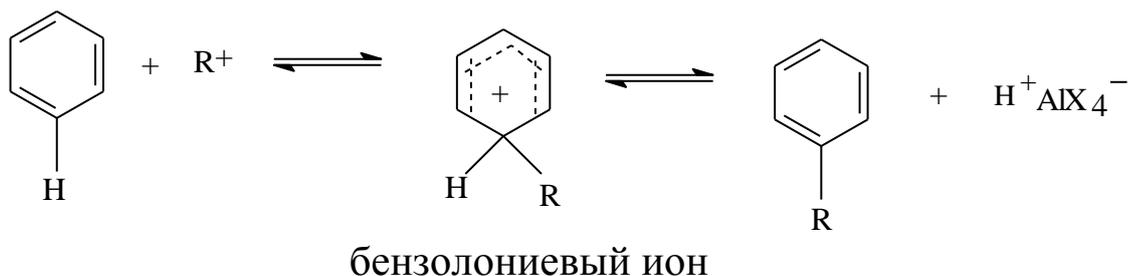
или 1.2-диметил-, 1.3- диметил-, 1.4- диметилбензол



тризамещенные производные

Механизм электрофильного замещения в бензольном ряду

Выше было упомянута реакция электрофильного замещения атомов водорода в ароматическом кольце. В настоящее время точно установлено, что замещение проходит через промежуточное образование бензолониевых ионов, которые теряют протон и образуют продукт замещения



Бензол и его производные являются важнейшими продуктами органического синтеза, пластмасс, бездымного пороха, используются в качестве добавки повышающих качество (октановое число) бензинов.

Ориентационные эффекты заместителей

Активирующие, орто-, пара-ориентанты:

NH_2 , OH , OCH_3 , $NHCOCH_3$, C_6H_5 , CH_3 .

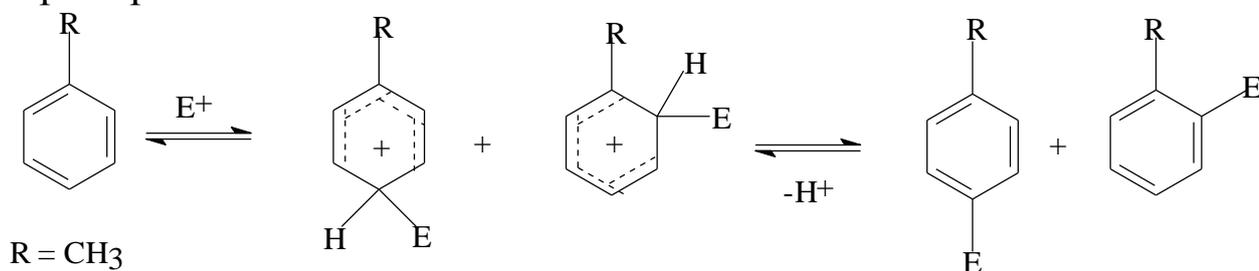
Деактивирующие, мета-ориентанты:

$N(CH_3)_3^+$, NO^2 , CN , SO_3H , CO_2H , CHO , COR .

Деактивирующие, орто-, пара-ориентанты

Cl , Br , F , I .

Пример



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Строение, изомерия и номенклатура. Характеристика связей в карбонильной группе, полярность и поляризуемость. Получение карбонильных соединений из ацетиленов, из карбоновых кислот, из дигалогенидов, ацилированием ароматических соединений. Методы синтеза формальдегида, ацетальдегида, ацетона.

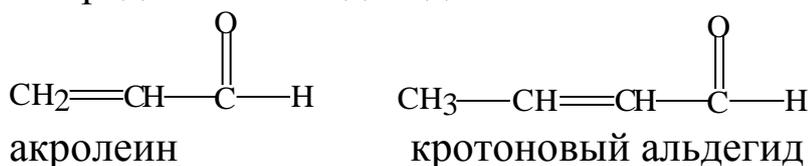
Реакции альдегидов и кетонов. Каталитическое гидрирование, окисление, галогенирование. Реакции конденсации, фенол-формальдегидные смолы. Взаимодействие с аминами, гидроксиламином, гидразином. Получение бисульфитов, циангидринов, присоединение спиртов, галогеноводородов.

Непредельные альдегиды и кетоны, присоединение галогеноводорода в кислой среде. Кето-енольная таутомерия. Дикетоны.

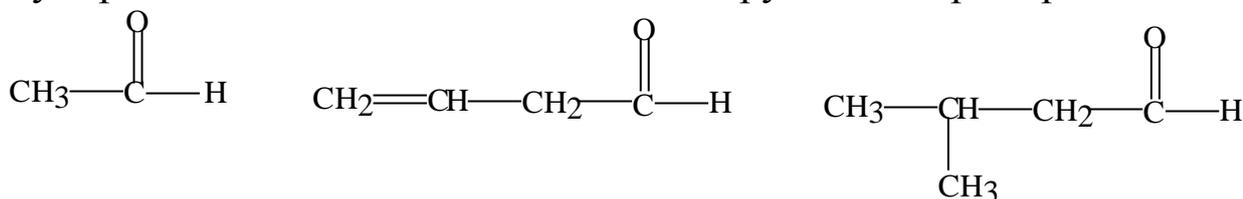
Альдегиды и кетоны составляют класс карбонильных соединений и характеризуются наличием карбонильной группы $C=O$. Оксопроизводные имеют как тривиальные (исторические), так и рациональные названия (IUPAC). В частности, первый представитель альдегидов называют муравьиным альдегидом или формальдегидом, далее идет уксусный (ацетальдегид). Приведем несколько примеров

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1. Муравьиный альдегид | 4. Масляный альдегид |
| 2. Уксусный альдегид | 5. Валерьяновый альдегид |
| 3. Пропионовый альдегид | 6. Капроновый альдегид и т.д. |

Непредельные альдегиды



По правилам ИЮПАК названия альдегидов строят из названия соответствующих алканов с добавлением окончания **аль**. Поэтому первый альдегид следует назвать метаналем. Положение кратных связей, боковых цепей или заместителей указывают цифрами, причем нумерация начинается от альдегидной группы. Например:

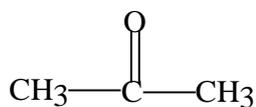


этаналь

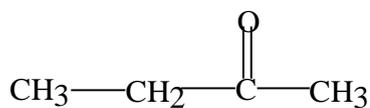
бутен-3-аль

3-метилбутаналь

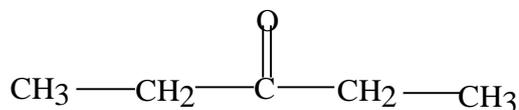
Кетоны в отличие от альдегидов рядом с карбонильной группой содержат два углеводородных радикала. Кетоны имеют как исторические названия, так и рациональные



ацетон



метилэтилкетон

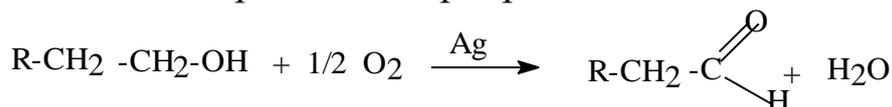


диэтилкетон

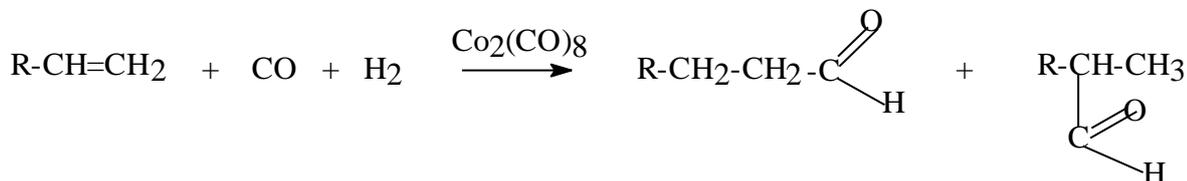
По номенклатуре ИЮПАК кетоны называются, как углеводороды, с добавлением окончания **он** и указанием положения кетогруппы. Указанные выше соединения называют пропанон-2, бутанон-2, пентанон-3 соответственно.

Способы получения альдегидов

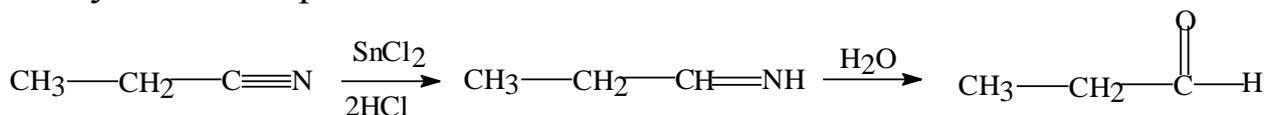
1. Окисление спиртов над серебряным или медным катализатором



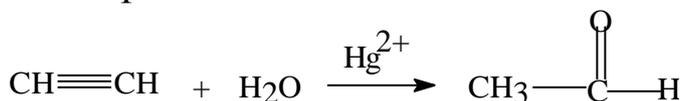
2. Оксосинтез, присоединение окиси углерода и водорода к кратным связям



3. Восстановление нитрилов хлорным оловом в соляной кислоте с последующим гидролизом иминов

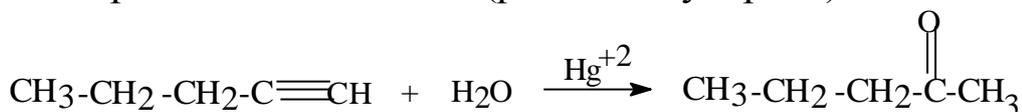


4. Гидратация ацетилена

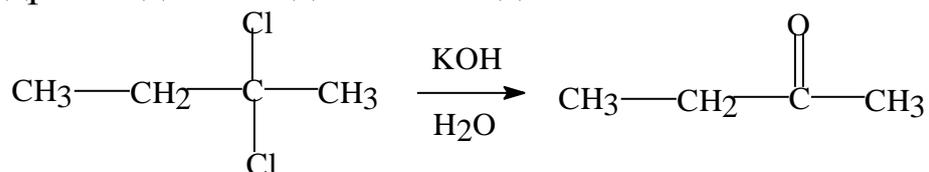


Способы получения кетонов

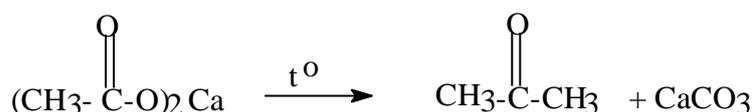
1. Гидратация ацетиленов (реакция Кучерова)



2. Гидролиз диалкилдигалогенидов

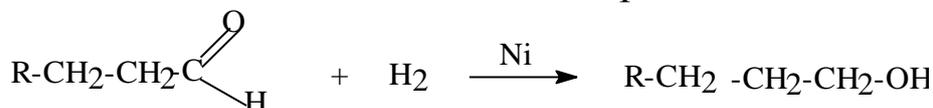


3. Сухая перегонка кальцевых солей карбоновых кислот приводит к образованию кетонов

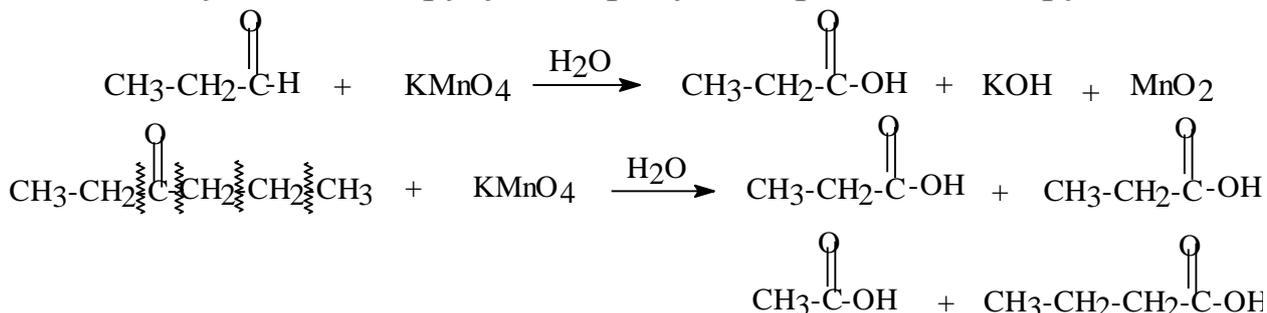


Химические свойства карбонильных соединений

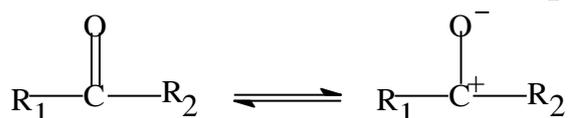
1. Восстановление альдегидов до спиртов



2. Окисление до карбоновых кислот. Разрыв связи C-C может быть как по одну, так и по другую сторону от карбонильной группы



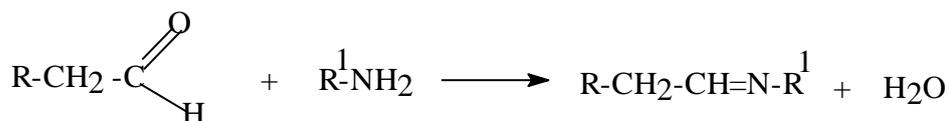
Для простоты понимания реакций карбонильных соединений карбонильную группу можно представить в виде двух предельных структур. Одна из них имеет двойную связь между атомами углерода и кислорода, другая только ординарную с разделенными зарядами, при этом атом кислорода имеет отрицательный заряд как более электроотрицательный по сравнению с атомом углерода, а атом углерода соответственно положительный заряд



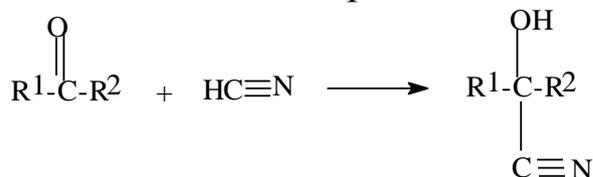
В соответствии с предложенным ранее механизмом отрицательные ионы или вещества, имеющие атомы с избыточной электронной плотностью, будут присоединяться к атому углерода, тогда как частицы, заряженные положительно или вещества с атомами, имеющие недостаток электронной плотности, будут присоединяться к атому

кислорода. С этих позиций представим реакции взаимодействия карбонильных соединений с аминами, кислотами, спиртами.

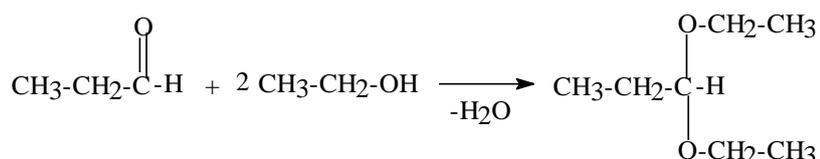
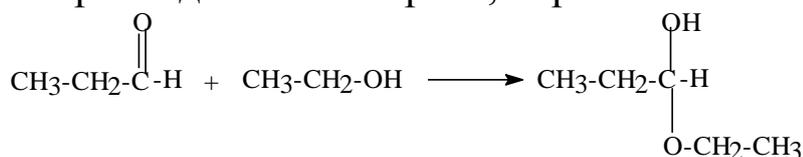
3. Взаимодействие с аминами



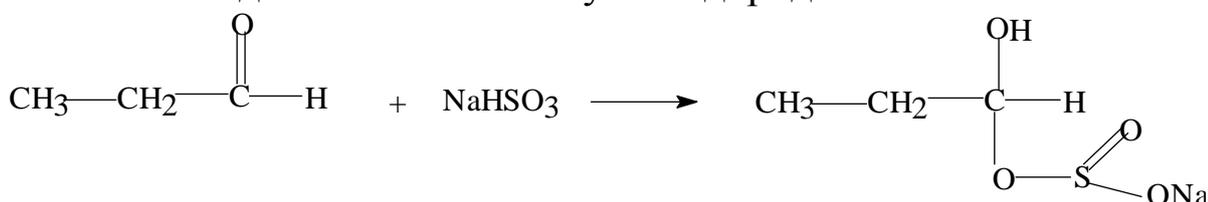
4. Присоединение минеральных кислот



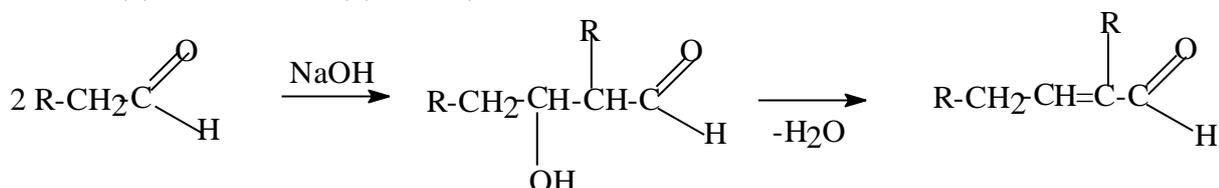
5. Присоединение спиртов, образование полуацеталей и ацеталей



6. Присоединение бисульфита является способом выделения карбонильных соединений из смеси углеводородов



7. Альдольная конденсация



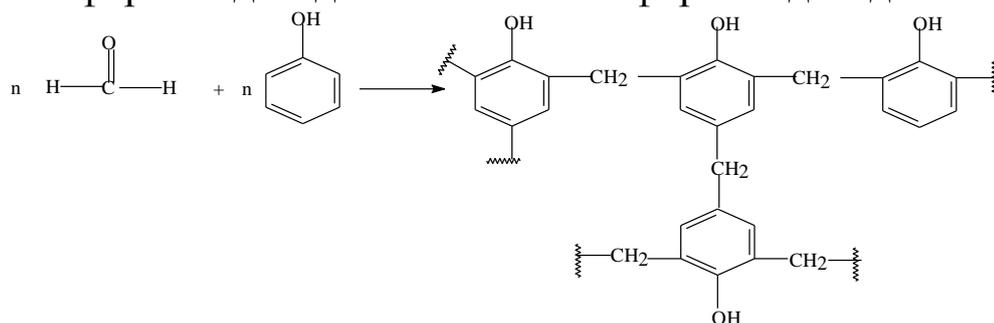
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{NH}_2\text{-Ar}, \text{OH}.$

Реакция альдольной и кротоновой конденсации требует дополнительных пояснений. Механизм этих реакций включает предварительный отрыв протона от метильной или метиленовой группы альдегида, соседней с карбонильной группой, за счет взаимодействия с основанием. Образовавшийся карбанион далее присоединяется к карбонильному углероду другой молекулы альдегида, в результате получа-

ется альдоль. Потеря молекулы воды сопровождается выделением непредельного альдегида.

Отдельные представители

Формальдегид в виде 40%-го водного раствора формалина применяется при консервации анатомических препаратов. Формальдегид является важнейшим исходных веществ при производстве фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол



Ацетон применяется как растворитель при производстве бездымных порохов и искусственных волокон, лаков.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

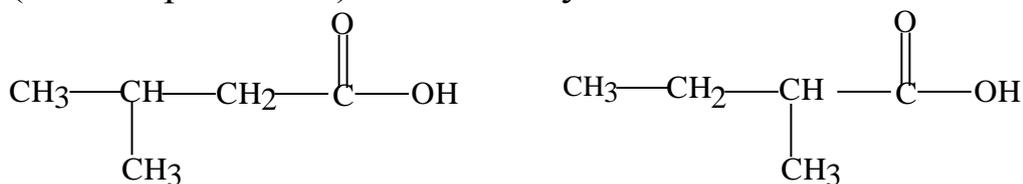
Изомерия и номенклатура одноосновных предельных и ароматических кислот. Получение окислением парафинов, олефинов, спиртов, карбонильных соединений, гидролизом сложных эфиров, нитрилов.

Диссоциация кислот в водных растворах. Водородные связи, димеры кислот. Характерные реакции: с основаниями, аминами, спиртами. Получение функциональных производных: ангидридов, хлорангидридов, нитрилов, амидов, сложных эфиров.

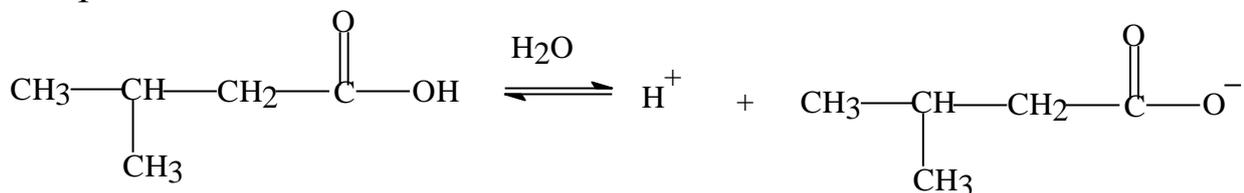
Двухосновные кислоты: щавелевая, янтарная, адипиновая, фталевая кислоты. Химические свойства, полиэфирные и полиамидные волокна. Непредельные кислоты.

Углеводороды, в состав которых входит карбоксильная группа (карбоксил) $-\text{CO}_2\text{H}$, относят к одноосновным карбоновым кислотам. Если имеются две карбоксильные группы, то вещество является дикарбоновой или двухосновной кислотой, если много – то поликарбоновой кислотой. Карбоновые кислоты с двойными и тройными связями – непредельные кислоты, а имеющие ароматические циклы называют ароматическими кислотами. Кислоты, имеющие функциональные заместители в углеродной цепи (амино, галоген, гидроксил, карбонил и др.), называют соответственно амино-, гидрокси-, галоген-, оксикислотами.

Тривиальная номенклатура гомологического ряда первых десяти кислот – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая, энантовая, каприловая, пеларгоновая, каприновая. Международная номенклатура устанавливает названия кислот как производные соответствующего предельного углеводорода. Так, муравьиная называется метановой, а уксусная соответственно этановой кислотой и т.д. Для кислот, так же как и для других углеводородов, характерна изомерия положения. Нижеприведенные соединения являются изомерами и называются соответственно 3-метилбутановой (изовалериановой) и 2-метилбутановой кислотами



Кислоты в растворах способны распадаться на ионы, т.е. диссоциировать

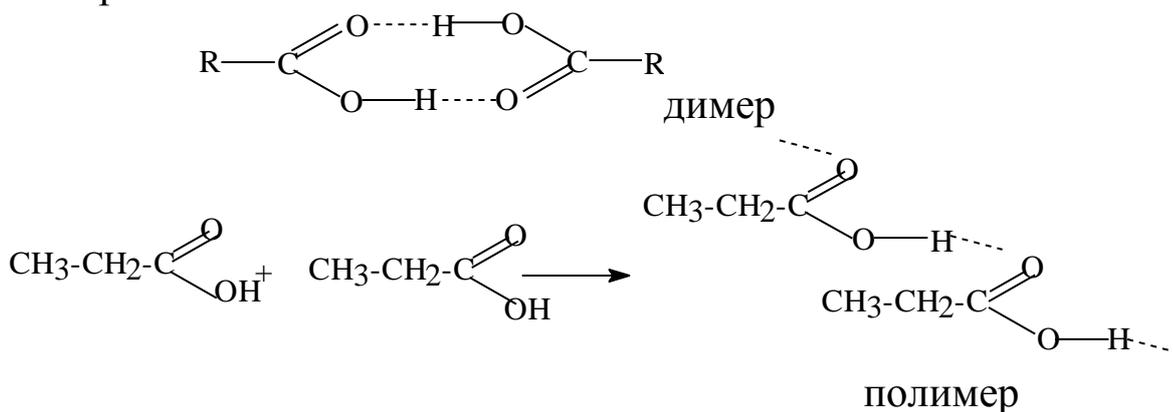


Растворителем чаще всего выступает вода, но это может быть любая жидкость. Константа диссоциации (отношение равновесных концентраций ионов к равновесной концентрации кислоты) в водных растворах находится на уровне $1.3 \cdot 10^{-5}$

$$K_p = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

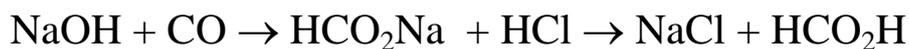
Обратный логарифм этой величины $pK_a = 5$. Как видно, карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, примерно одна из 100 000 молекул распадается на ионы.

Кроме диссоциации в водных растворах имеет место ассоциация. Ассоциация кислот происходит за счет образования донорно-акцепторной связи между атомами водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбоксильной группы. Такая связь называется водородной связью. Возможно образование димеров, тримеров и полимеров

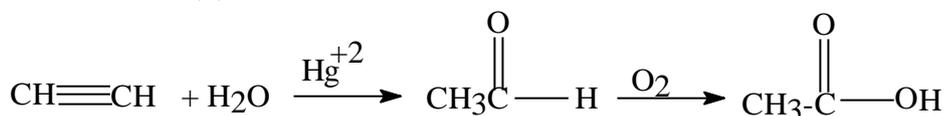


Способы получения карбоновых кислот

Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, в крапиве. Синтез ее осуществляют из едкой щелочи и окиси углерода при повышенных температуре и давлении

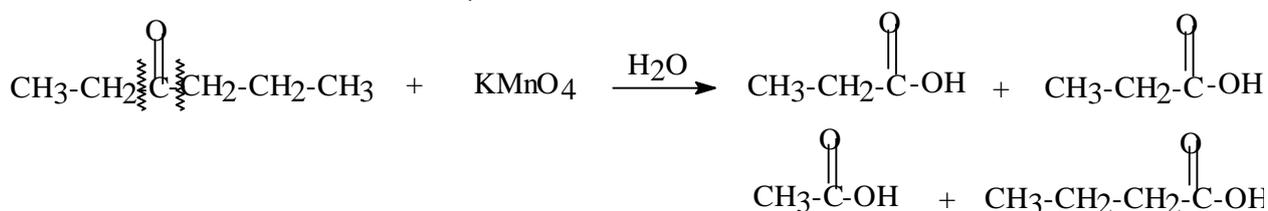


Уксусную кислоту получают из уксуса, который образуется при бактериальном окислении кислородом воздуха этилового спирта. Промышленный способ получения уксусной кислоты заключается в гидратации ацетилена до уксусного альдегида и последующем окислении его до кислоты



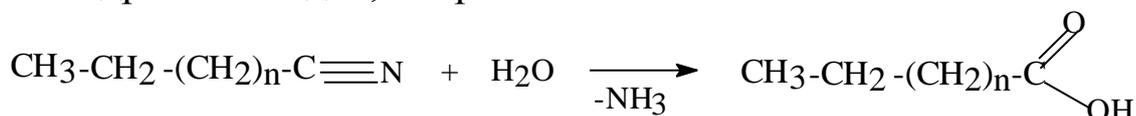
Кислоты можно получить окислением парафинов в присутствии железных, кобальтовых или марганцевых катализаторов. Следует отметить, что процесс не селективен, образуется смесь кислот, которая называется СЖК (синтетические жирные кислоты). Более селективным является окисление альдегидов, кетонов и спиртов.

1. Окисление альдегидов, кетонов



2. Омыление жиров (см. получение глицерина).

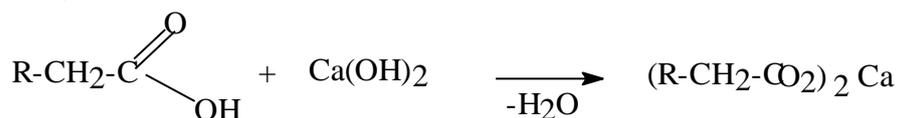
3. Гидролиз амидов, нитрилов



Уксусная кислота широко используется для консервации продуктов питания. Длинноцепные кислоты входят в состав жиров.

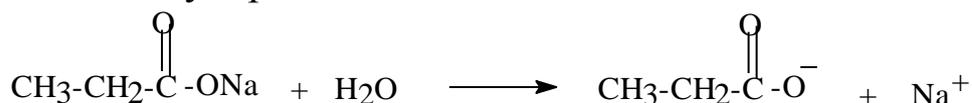
Функциональные производные карбоновых кислот

1. **Образование солей.** Характерной реакцией кислот является их взаимодействие с основаниями, в частности, с гидроксидными щелочных и щелочноземельных металлов



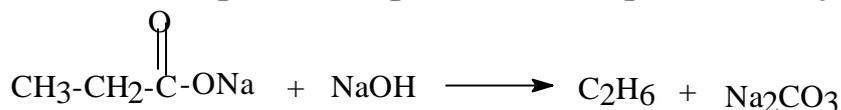
Соли карбоновых кислот, особенно двухосновных кислот и многовалентных металлов, трудно растворимы, поэтому эта реакция используется для снижения жесткости воды. Соли щелочных металлов (натрия, калия) и низших кислот хорошо растворимы и поэтому назы-

ваются мылами. В воде мыла диссоциируют на ионы, поэтому мыла имеют щелочную реакцию

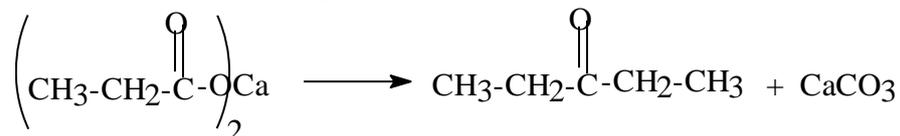


Мыла давно вошли в быт как моющие средства, в технике они получили название поверхностно-активных веществ (сокращенно ПАВ).

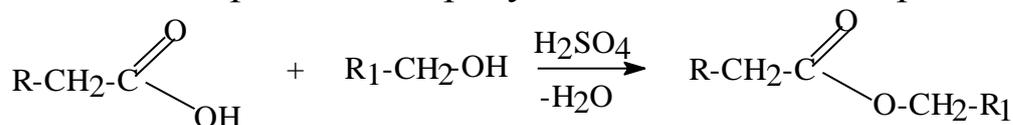
При пиролизе солей щелочных металлов в смеси со щелочью происходят декарбоксилирование и образование углеводородов



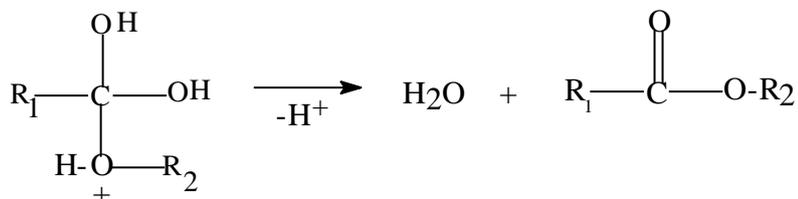
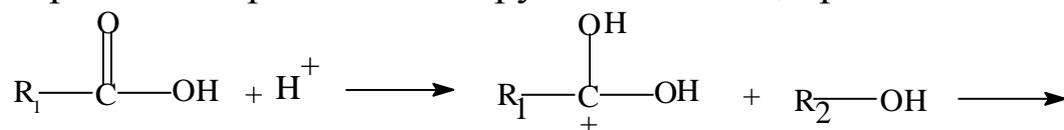
При пиролизе кальциевых солей без щелочи идет образование кетон с частичным декарбоксилированием



2. Образование сложных эфиров. Реакция образования сложных эфиров обычно проходит в присутствии сильных минеральных кислот



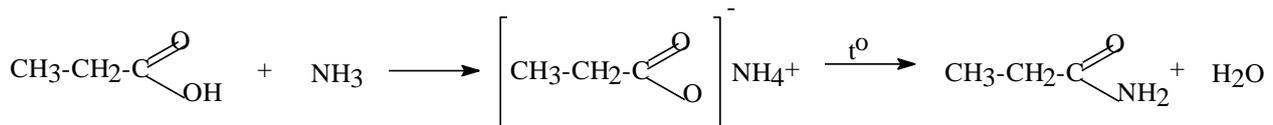
Механизм образования сложных эфиров в упрощенном виде заключается в следующем. Ион, образовавшийся в результате протонирования карбонильной группы кислоты, присоединяет спирт



Потеря протона в новом ионе и воды приводит к сложному эфиру. Сложные эфиры в отличие от кислот и спиртов кипят при более низкой температуре и поэтому легко отделяются из реакционной смеси перегонкой. Сложные эфиры имеют характерный запах. В частности, этилформиат имеет запах рома, этилбутират – запах ананаса,

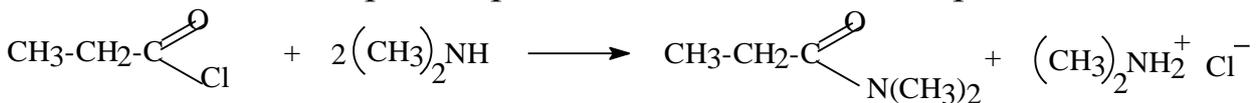
изоамилбутират – запах груши, эфиры изовалериановой кислоты имеют запах яблок. Эфиры кислот широко используются при производстве парфюмерных товаров и в качестве растворителей.

3. Аммониевые соли и амиды. Амины значительно основнее воды, поэтому карбоновые кислоты в присутствии аминов диссоциируют в большей степени, что приводит к образованию аммониевых солей. Потеря воды из аммониевых солей ведет к новому производному кислоты – амиду, который обычно получают при нагревании



Первый представитель амидов называется формамид, далее ацетамид и т.д. Приведенное выше соединение называется пропионамид или амид пропионовой кислоты.

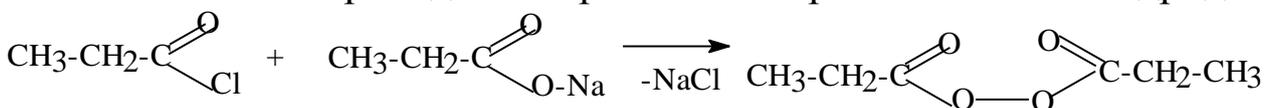
Однако проще амиды получить ацилированием алкиламинов, диалкиламинов хлорангидридами кислот или ангидридами кислот



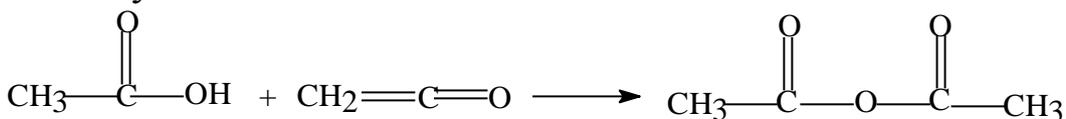
Таким образом получают N,N-диметилпропионамид.

4. Ангидриды

Слово «ангидрид» означает безводный. Формально ангидрид должен получиться при отнятии воды от двух молекул карбоновой кислоты. Однако в обычных условиях такая реакция не осуществима, поэтому ангидриды получают обходным путем. В частности, взаимодействие хлорангидрида пропионовой кислоты с натриевой солью этой же кислоты приводит к образованию пропионового ангидрида



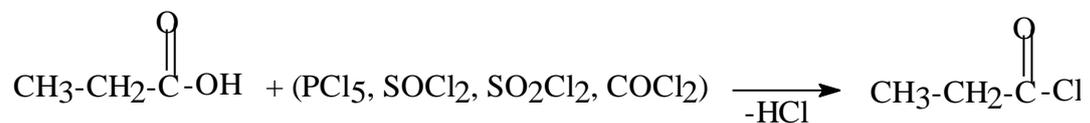
Уксусный ангидрид получают действием кетена на уксусную кислоту



Ангидриды находят применение как ацилирующие средства.

5. Галогенангидриды.

Другим ацилирующим средством являются галогенангидриды. Их получают действием хлорангидридов минеральных кислот на карбоновые кислоты



Наиболее удобный метод состоит в обработке кислоты хлористым тиониллом.

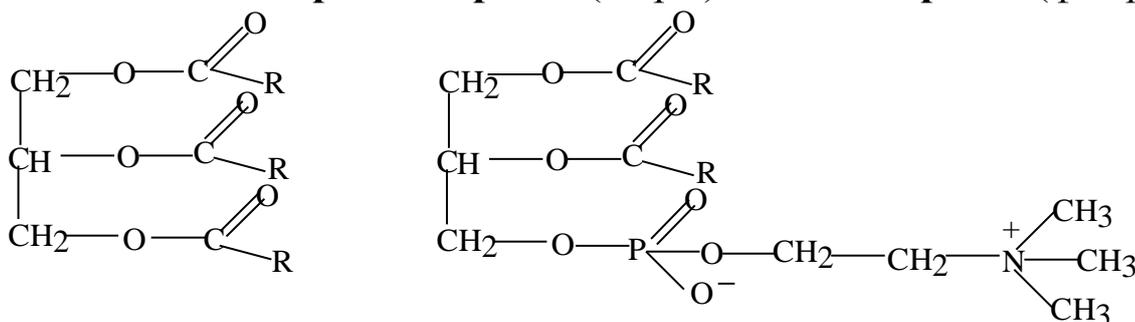
МАСЛА, ВОСКИ, МЫЛА, ДЕТЕРГЕНТЫ

Липиды, строение, нахождение в природе, методы синтеза. Гидролиз и окисление жиров, прогоркание. Мыло, принцип действия ПАВ.

К жирам относят эфиры высших карбоновых кислот глицерина твердой консистенции, тогда как масла обычно жидкие. Жиры играют роль энергетического запаса питания и отлагаются в тканях живого организма. Масла имеют растительное происхождение, содержатся в семенах, плодах растений. В состав жиров входят жирные кислоты от C_4 до C_{24} , в основном стеариновая кислота $C_{17}H_{35}CO_2H$, и непредельные кислоты, главной из которых является олеиновая кислота с одной двойной связью $C_{17}H_{33}CO_2H$. Масла содержат большое количество непредельных кислот с одной, двумя, тремя и более двойными связями. Непредельные кислоты с системой связей $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ организм человека сам синтезировать не может и должен получать с пищей. Такая система связей содержится в линолевой кислоте. **Установлено, что непредельных кислот или соответствующих жиров необходимо для жизни человека около 5 г в сутки.** В частности, в подсолнечном масле содержится 55-65% линолевой кислоты и 33-36% олеиновой кислоты.

Двойные связи непредельных кислот в присутствии катализатора (никеля Ренея) присоединяют водород. Этот процесс лежит в основе отверждения жиров – превращения жидких растительных масел в твердый маргарин, к которому для придания цвета и вкуса добавляют красители и отдушки.

К липидам относят нерастворимые в воде и растворимые в углеводородах и эфире вещества, входящие в состав тканей животных. К ним относят **триглицериды (жиры)** и **диглицериды (фосфатиды)**



Присутствие двойных связей в кислотах масла придает ему желтую окраску. Такие масла способны на свету в присутствии кислорода

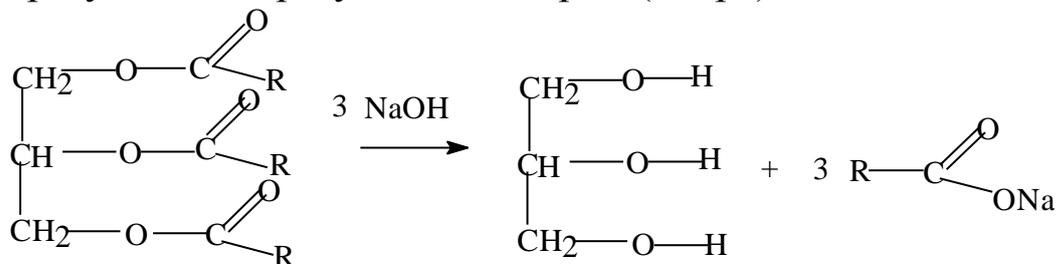
воздуха полимеризоваться, “высыхать”, образуя тонкую пленку. Большое количество кислот с двойными связями присутствует в льняном масле, поэтому оно идет на изготовление олифы и масляных красок. Олифу готовят, проваривая масло с небольшим количеством окислов марганца, кобальта, свинца или солей этих металлов со смоляными кислотами.

Длительное нахождение жиров на воздухе приводит к окислению двойных связей непредельных кислот, образованию масляного альдегида и масляной кислоты, имеющих неприятный запах (**прогоркание жиров**).

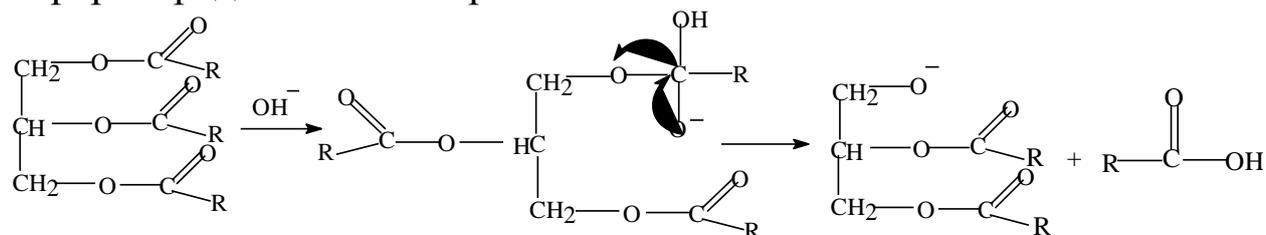
Во время пищеварения организм гидролизует жиры при помощи ферментов **липаз**. Липазы содержатся в слюне, желудочном, поджелудочном и кишечном соках, а также почти во всех органах, главным образом, в печени. Растения также содержат липазы. Кислоты, образующиеся при гидролизе, проходят через стенки кишечника и затем вновь связываются с глицерином, образуя новые жиры и новые фосфатиды.

Гидролиз (омыление) жиров

Гидролиз, расщепление сложных эфиров глицерина (жиров), осуществляется как под действием кислот, так и под действием оснований (щелочей). При этом происходит разрыв эфирной -С-О-С- связи и в результате образуются глицерин (спирт) и кислота или ее соль



Механизм щелочного гидролиза представлен ниже. Гидроксил-ион атакует атом углерода карбоксильной группы, далее происходит перераспределение электронной плотности



В результате отрывается кислота и образуется новый анион. Процесс повторяется трижды, свободные кислоты реагируют со щелочью и дают соли. На этой реакции основано **производство мыла**. В

качестве сырья используют чаще всего твердые жиры, например, волоний и бараний жир, гидрогенизированное кокосовое и пальмовое масло. Жир кипятят или нагревают острым паром в присутствии щелочи, затем добавляют поваренную соль, с помощью которой отделяют водный раствор глицерина от мыла. В жидком состоянии к мылу добавляют красители, отдушки и фасуют.

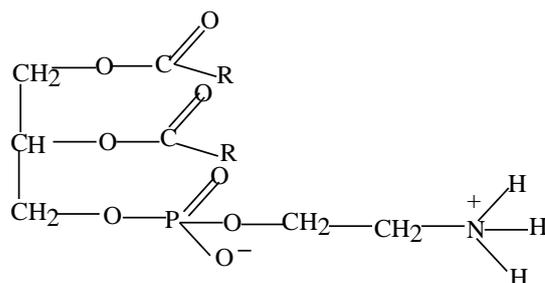
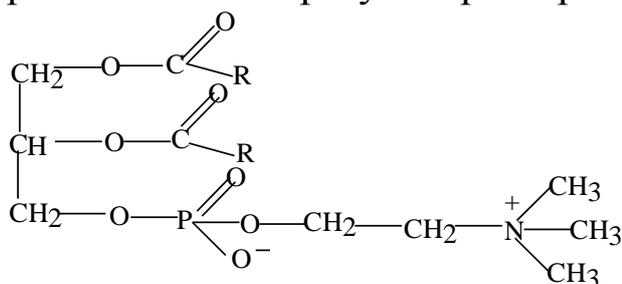
Моющая способность мыла обусловлена тем обстоятельством, что полярная часть мыла ориентируется в воду, а неполярная, углеводородная часть – на поверхность воды. Накопление молекул мыла на поверхности воды приводит к снижению поверхностного натяжения, увеличению смачиваемости частиц, находящихся на поверхности.

Детергентами называют вещества, которые имеют не карбоксильные, а другие полярные группировки, но обладают сходными с мылом свойствами (алкилсульфо кислоты или четвертичные аммониевые соли).

Воск – это сложный эфир высших монокарбоновых кислот и высших одноатомных спиртов (оба с нормальными цепями), например, цетиловый спирт и пальмитиновая кислота. Природные воски содержат переменные количества свободных кислот, спиртов и алканов. Воски насекомых и растений имеют сходный состав. Воски, выделяемые растениями, образуются на поверхности листьев или плодов, где они служат в качестве защиты от воды и микроорганизмов.

Пчелиный воск представляет собой смесь эфиров спиртов с 24,26,28,30,32,34 атомами углерода в цепи и кислот с таким же количеством атомов углерода, а также свободных спиртов, кислот и парафинов, содержащих нечетное количество (25,27,29,31) атомов углерода. Воски применяют как добавки к кремам, помадам.

Фосфатиды (лицитин и коламин) являются поверхностноактивными веществами, благодаря этому свойству они играют важную роль в качестве регуляторов проницаемости клеточных оболочек



Они содействуют переносу жиров в организме и образованию молочных жиров в молочной железе.

ДИКАРБОНОВЫЕ, НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, ОКСИКИСЛОТЫ

Двухосновные кислоты. Номенклатура, изомерия. Способы получения, химические свойства, синтезы с помощью производных дикарбоновых кислот, угольная кислота, ее производные. Кето- и оксикислоты. Таутомерия на примере ацетоуксусного эфира. Полиэфирные и полиамидные волокна. Непределённые кислоты, некоторые реакции.

Простейшая двухосновная кислота – **щавелевая** – содержит две карбоксильные группы. Щавелевая кислота изомеров не имеет. Двухосновная кислота с тремя атомами углерода – **малоновая кислота** – также может иметь только одно строение, при замещении атомов водорода на метильные, этильные группы образуются гомологи. Метилмалоновая кислота является изомером **янтарной кислоты**, содержащей четыре углеродных атома, поэтому ее иногда называют **изоянтарной кислотой**.

HOOC-COON – щавелевая кислота.

HOOC-CH₂-COOH – малоновая.

HOOC-CH(CH₃)-COOH – метилмалоновая.

HOOC-CH₂-CH₂-COOH – янтарная.

HOOC-(CH₂)₂-CH₂-COOH – глутаровая.

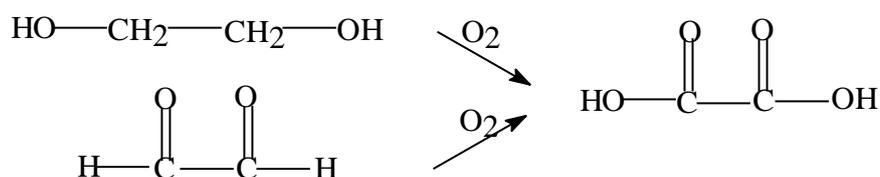
HOOC-(CH₂)₃-CH₂-COOH – адипиновая.

HOOC-(CH₂)₄-CH₂-COOH – пимелиновая.

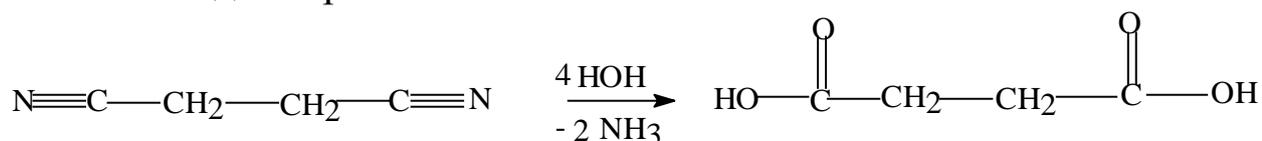
Двухосновные кислоты с большим числом углеродных атомов имеют ряд изомеров и образуют гомологические ряды.

Способы получения

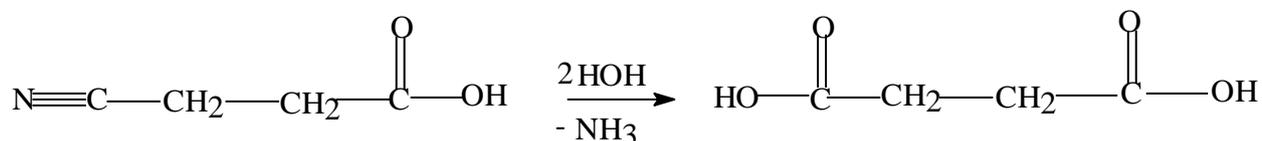
При окислении парафинов наряду с одноосновными образуются и двухосновные кислоты. Во многих случаях для получения двухосновных кислот пригодны способы синтеза одноосновных кислот. Например, щавелевую кислоту можно получить окислением этиленгликоля или гликолевого альдегида



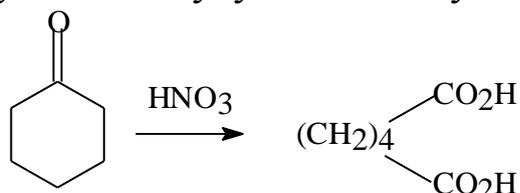
Омыление динитрила



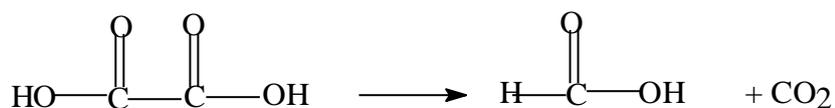
Омыление цианзамещенной кислоты



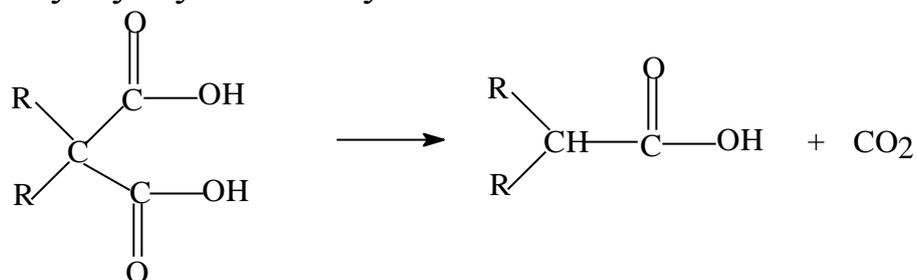
Адипиновую кислоту удобно получить окислением циклогексанона



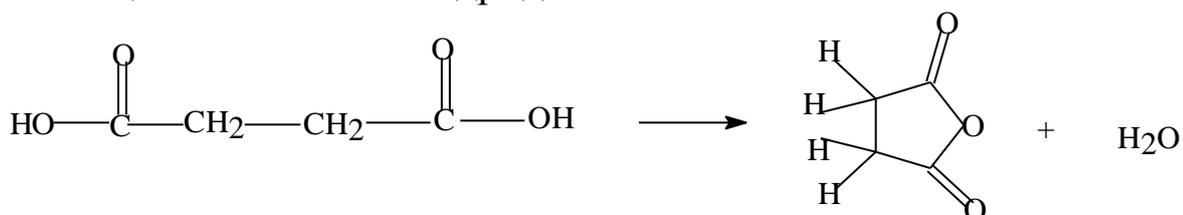
Двухосновные кислоты могут давать два типа солей, сложных эфиров, амидов и других производных. Характерной реакцией для двухосновных кислот является отщепление карбоксила при нагревании



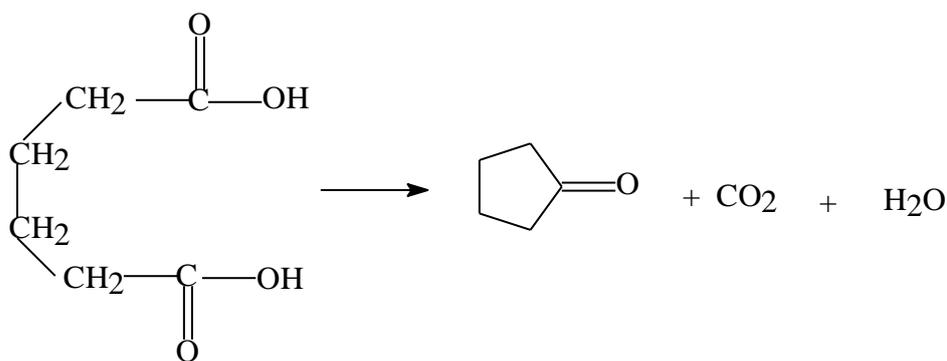
Щавелевая кислота образует муравьиную, а из малоновой удаётся получить уксусную кислоту или ее гомологи



Янтарная кислота при нагревании легко теряет воду с образованием циклического ангидрида

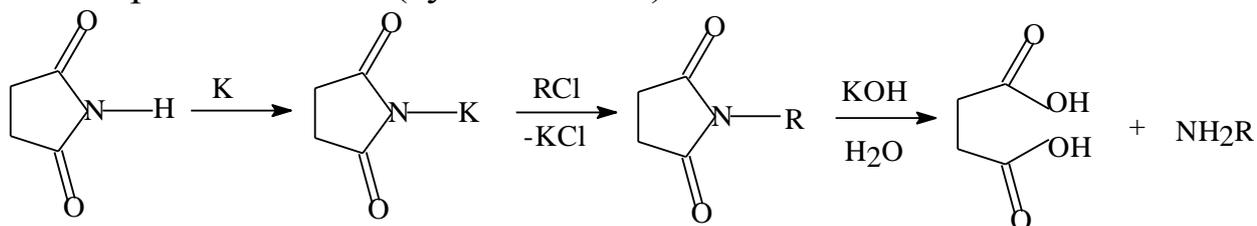


Адипиновая и пимелиновая кислоты при нагревании с уксусным ангидридом отщепляют воду и двуокись углерода. В частности, из адипиновой кислоты получается циклопентанон, а из глутаровой – циклогексанон



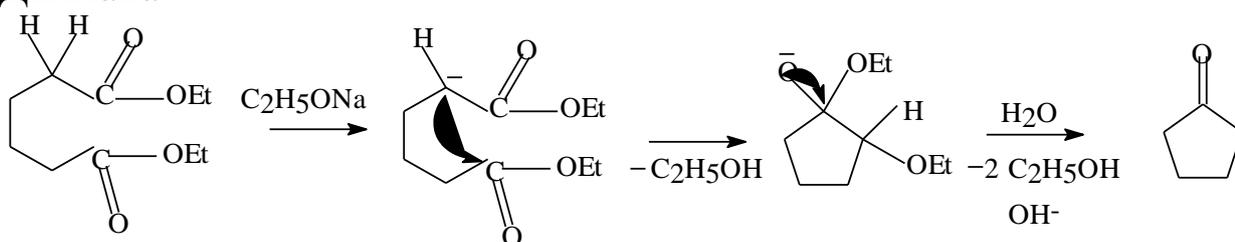
Синтезы с помощью производных дикарбоновых кислот

Синтез аминов (по Габриэлю) осуществляется с помощью имида янтарной кислоты (сукцинимида)

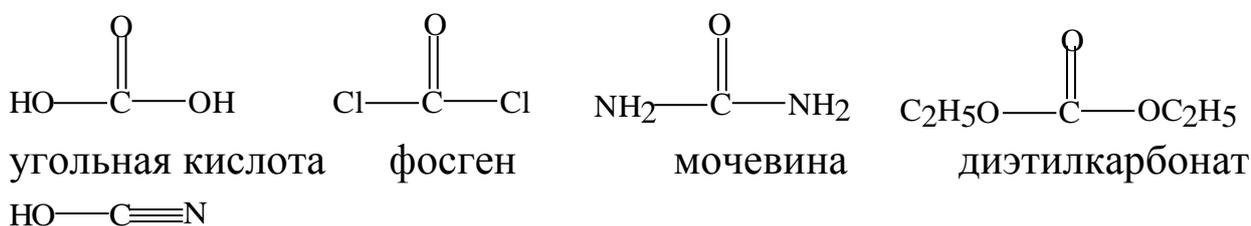


Получение циклических кетонов сложноэфирной конденсацией

Дикмана

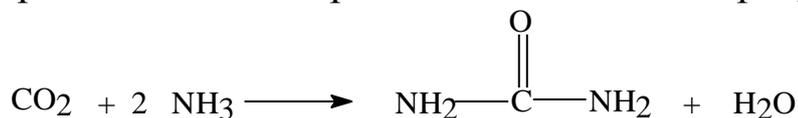


Особое место среди кислот занимает угольная кислота, которую формально можно рассматривать как дикарбоновую кислоту. Угольная кислота дает серию производных, некоторые из них приведены ниже

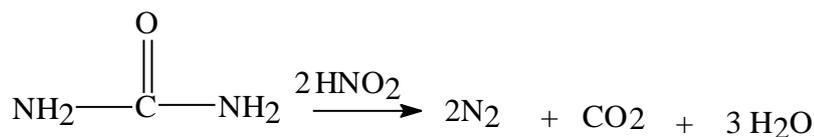


Циановая кислота – нитрил угольной кислоты.

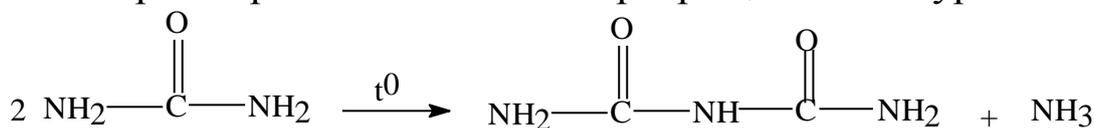
Мочевина является продуктом жизнедеятельности животных, с помощью которой из организма выводится избыточный азот. Промышленный метод синтеза мочевины заключается в обработке двуокиси углерода аммиаком при повышенной температуре и давлении



Мочевина количественно превращается в азот при реакции с азотистой кислотой

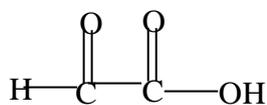


При нагревании мочевины превращается в биурет

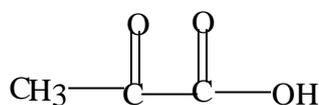


Мочевина легко алкилируется алкилиодидами и ацилируется хлорангидридами карбоновых кислот.

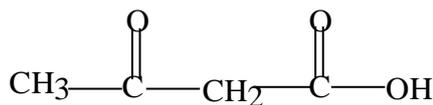
Оксокислоты



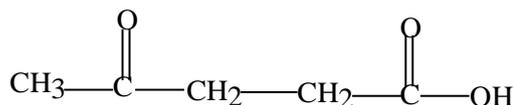
глиоксалевая



пировиноградная

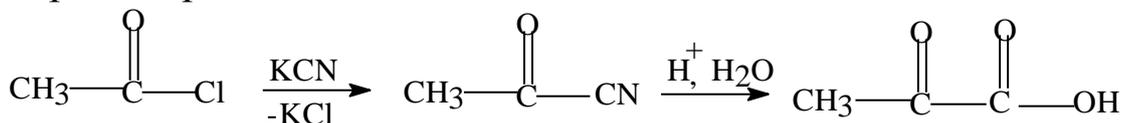


ацетоуксусная

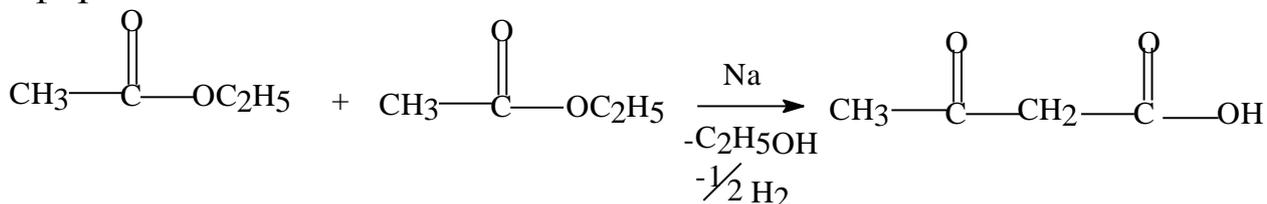


левулиновая

Простейшая оксокислота пировиноградная может быть получена через нитрил

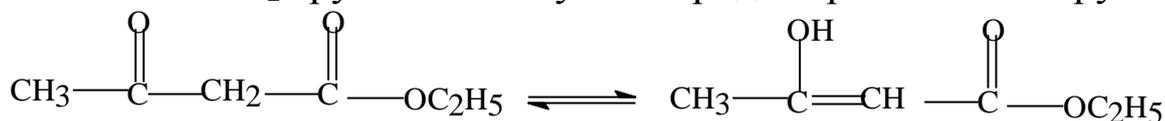


Удобным методом синтеза кетокислот является окисление оксикислот. Специфический метод синтеза состоит в реакции сложноэфирной конденсации.



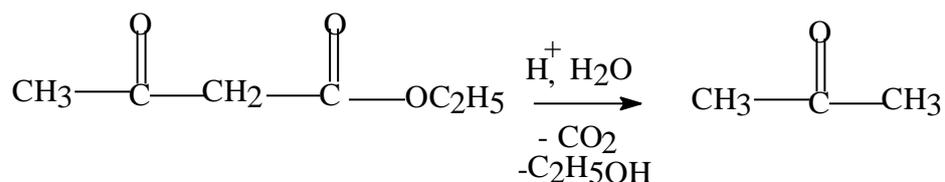
Кето-енольная таутомерия β-кетокислот

Под кето-енольной таутомерией подразумевается подвижная изомерия, осуществляемая путём переноса протона от одного атома к другому. В случае эфиров β-кетокислот происходит перенос протона от СН или СН₂ группы к атому кислорода карбонильной группы

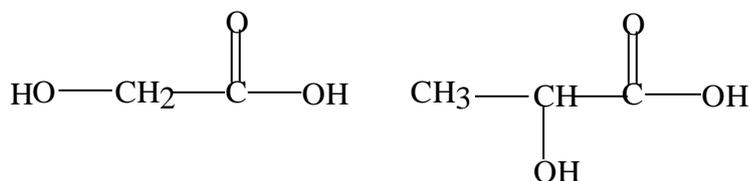


Такая перегруппировка катализируется как кислотами, так и основаниями. В воде содержание енола составляет 0,4%, тогда как в гексане соотношение енола к кетону 1:1.

Как и кетоны, кетокислоты присоединяют бисульфит натрия и амины. В кислой среде ацетоуксусный эфир расщепляется до кетокислоты, которая, в свою очередь, при нагревании в водном растворе декарбоксилирует до ацетона

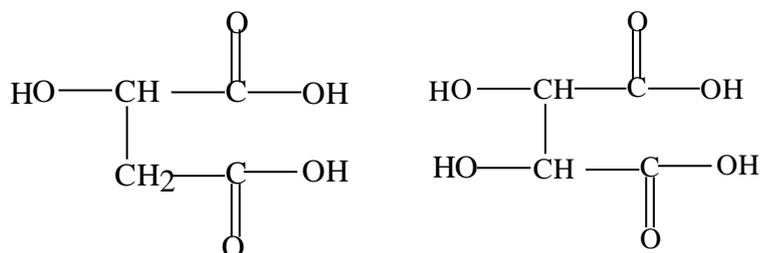


Оксикислоты



гликолевая

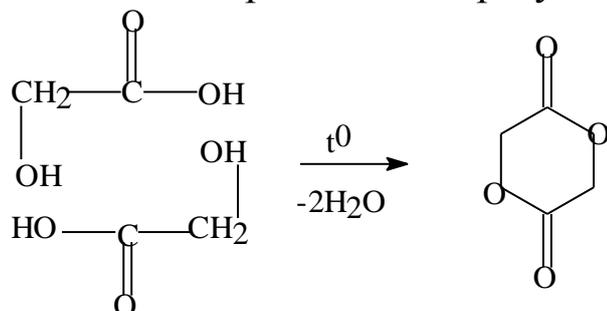
молочная

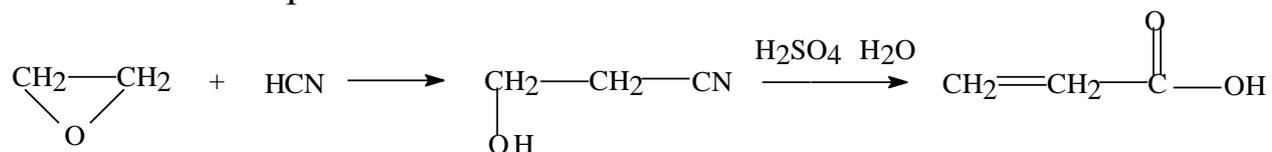


яблочная

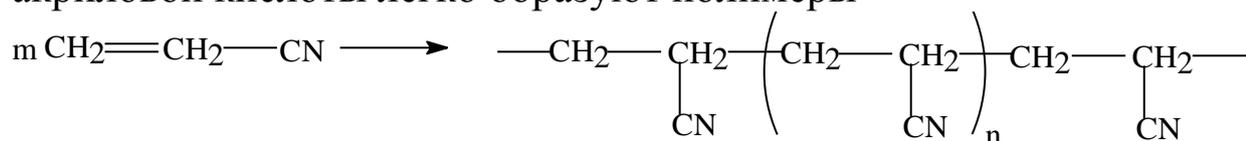
винная

Оксикислоты обладают свойствами как спиртов, так и кислот, образуют сложные и простые эфиры. При нагревании гликолевой кислоты происходит потеря воды и образуется лактид



Непредельные кислоты**Синтез акриловой кислоты**

Реакции акриловой кислоты с водой, галогеноводородами, аминами идут против правила Марковникова. Акрилонитрил и эфиры акриловой кислоты легко образуют полимеры

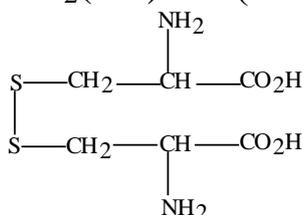


АМИНОКИСЛОТЫ

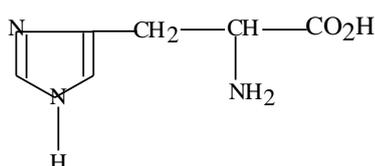
Классификация, незаменимые кислоты. Строение. Изoeлектрическая точка. Реакции по аминогруппе, по карбоксильной группе. Дипептиды, полипептиды, белки. Аминокислотный состав, глобулярные и фибриллярные белки, роль белков в природе. Реакции разложения.

Все живые организмы состоят из белков и жиров. В свою очередь белки состоят из аминокислот. Аминокислоты содержат в своем составе карбоксильную $-\text{CO}_2\text{H}$ и амино $-\text{NH}_2$ группы. В зависимости от положения аминогруппы различают α -, β -, γ -, δ - и т.п. аминокислоты. Природные аминокислоты содержат аминогруппу у атома углерода, соседнего с карбоксильной группой и поэтому относятся к α -аминокислотам.

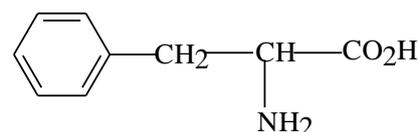
Простейшей α -аминокислота является производной уксусной кислоты, глицин (аминоуксусная кислота) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$. Пропионовая кислота образует две аминокислоты: α -аланин (α -аминопропионовую кислоту) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$ и изомерный β -аланин (β -аминопропионовую кислоту) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$. К производным пропионовой кислоты можно отнести серин (β -окси- α -аланин) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$, цистин (β -тиоокси- α -аланин) $\text{CH}_2(\text{SH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$, цистеин, гистидин и фенилаланин.



цистеин



гистидин

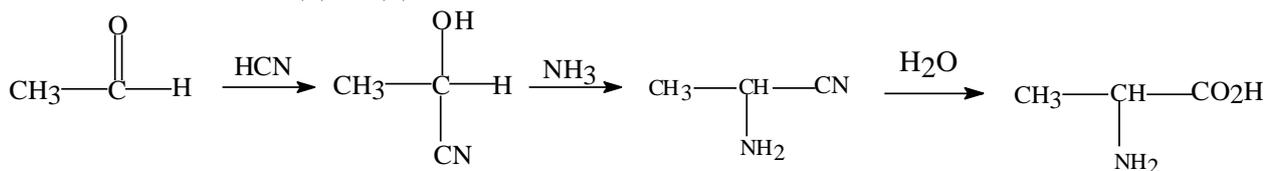


фенилаланин

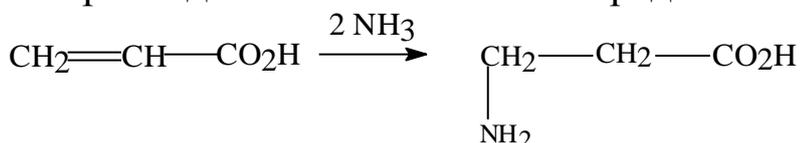
Способы получения аминокислот.

1. Гидролиз белков: мяса, кожи, шерсти, волос, пера, желатина – приводит к образованию около 30 аминокислот.

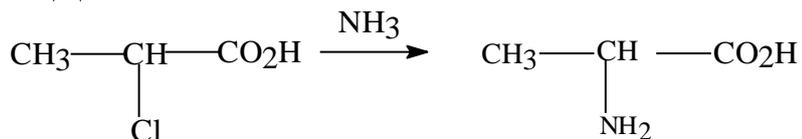
2. Синтез из альдегидов и кетонов.



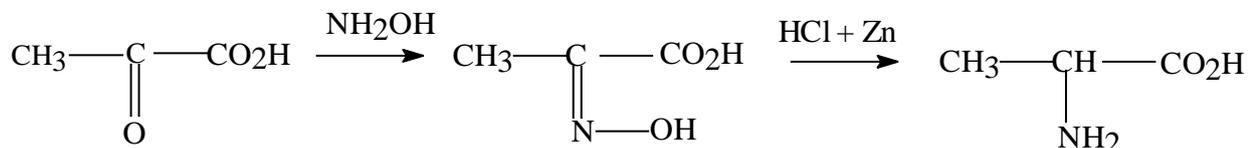
3. Присоединение аммиака к непредельным кислотам.



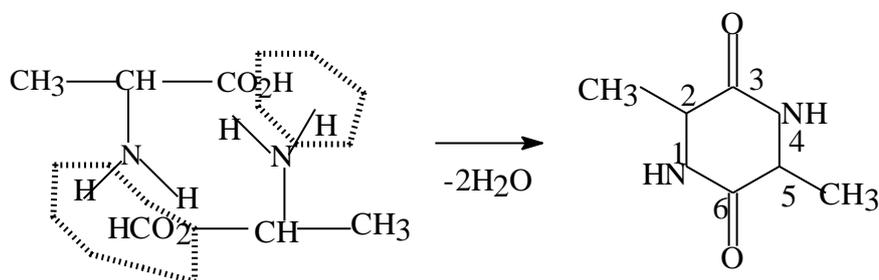
4. Действие аммиака на галогенкислоты.



5. Восстановление оксимов кетокислот.

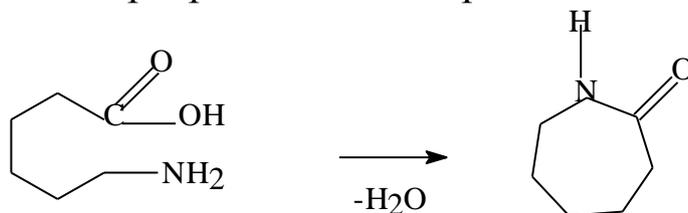
**Химические свойства**

В отличие от монокарбоновых кислот и аминов аминокислоты термически неустойчивы и при нагревании отщепляют аммиак или воду.

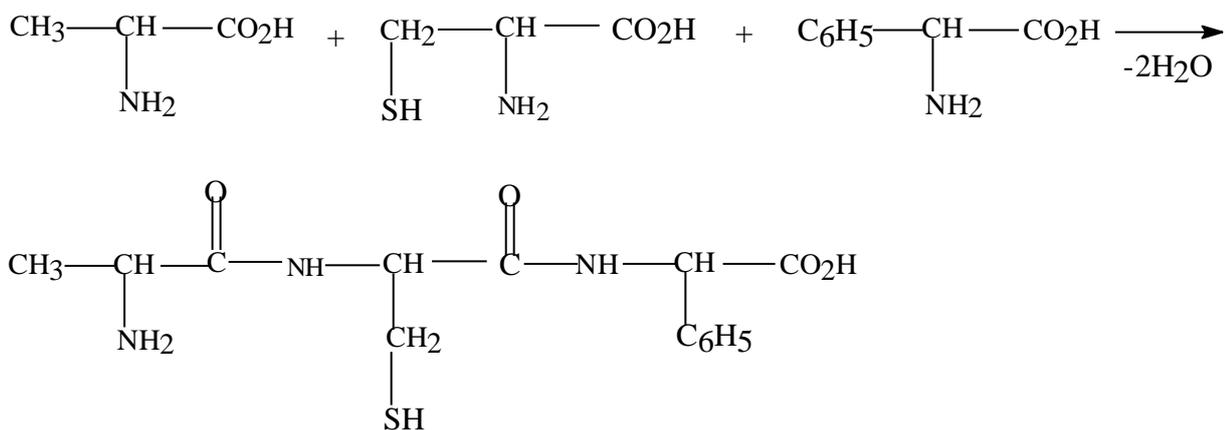


Из α -аланина получается 2.5-диметил-3.6-дикетопиперазил.

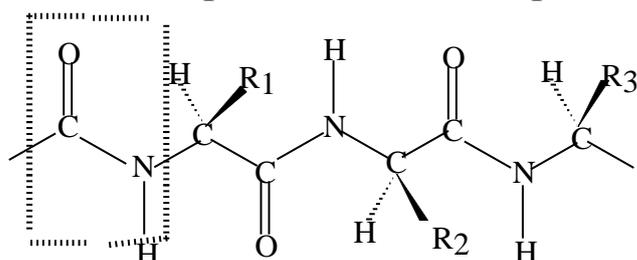
Аминокислоты (γ -, δ -, ϵ -) при нагревании образуют внутримолекулярные циклические амиды - лактамы. ϵ - Аминокапроновая кислота при нагревании превращается в капролактam.



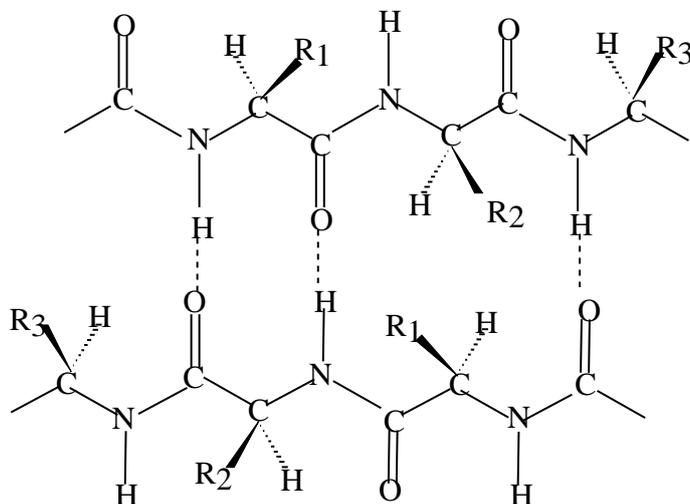
Объединение двух или нескольких аминокислот приводит к образованию пептидов. В живых организмах это происходит под влиянием ферментов -синтетаз. В частности из аланина, цистина и фенилаланина можно получить аланил-цистил-фенилаланин (трипептид).



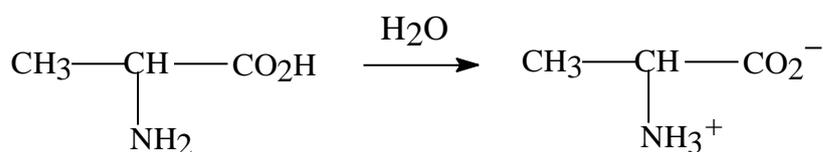
С учетом геометрии пептиды изображают следующим образом.



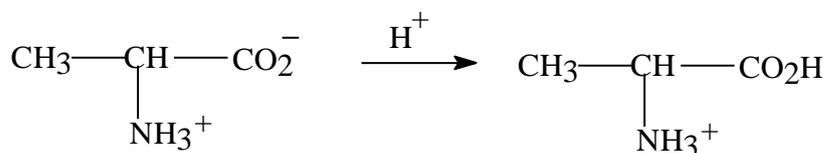
В данном случае карбамидная группировка - C(O)-NH- называется пептидной связью (выделена). Все четыре атома C, N, H, O в карбамиде расположены в одной плоскости. В живых организмах цепи белков связаны между собой внутримолекулярными водородными связями.



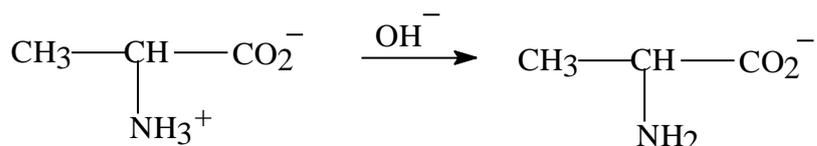
Аминокислоты хорошо растворимы в воде и в растворах находятся в виде внутренних солей – цвиттерионов. Для разделения аминокислот используют электрофорез - хроматографию во внешнем электромагнитном поле. Электрический потенциал, при котором не происходит перемещения цвиттериона к электродам называется изоэлектрической точкой.



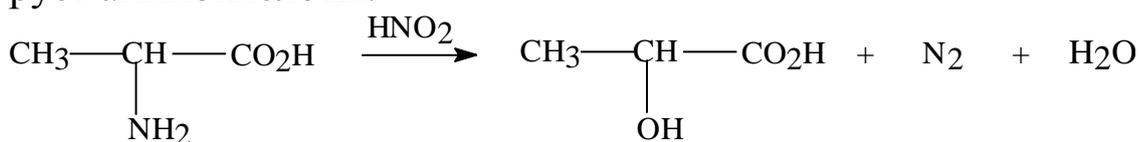
В присутствии кислот цвиттерион превращается в катион



в щелочной находится в виде аниона



Аминокислоты вступают в химические реакции как по amino-, так и по карбоксильной группе. Они могут алкилироваться, ацилироваться, образовывать сложные эфиры. Азотистая кислота дезаминирует аминокислоты.

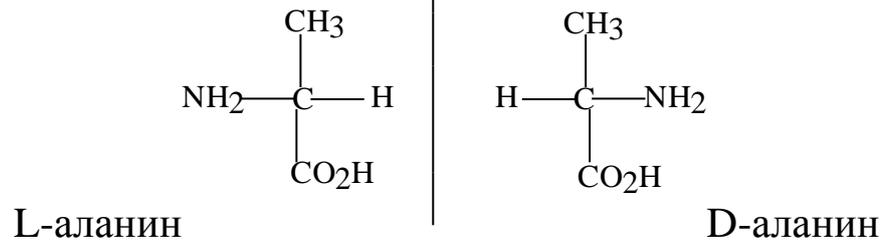


Незаменимые аминокислоты.

Для построения своих белков, а также для синтеза ферментов и гормонов или распадов, животный организм потребляет исключительно аминокислоты, а не белки и пептиды. В результате опытов по питанию смесями аминокислот установлено, что некоторые аминокислоты необходимы для роста молодых животных и для нормального функционирования взрослых. Эти аминокислоты (незаменимые) не синтезируются организмом, должны поступать с пищей. Избыток аминокислот, введенный с пищей, дезаминируется, образующийся аммиак удаляется в виде мочевины (животные) или мочевой кислоты (птицы), а органический остаток превращается в углеводы или жиры. Нормальный организм не откладывает запасы белков, как он откладывает гликоген или жиры.

К незаменимым кислотам относят: валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, треонин, метионин, лизин, триптофан, гистидин.

Поскольку аминокислоты в своем составе содержат асимметрический (четырёхзамещенный) атом углерода они являются оптически активными (имеют оптические, зеркальные изомеры). Природные аминокислоты являются кислотами L-ряда (левовращающими).



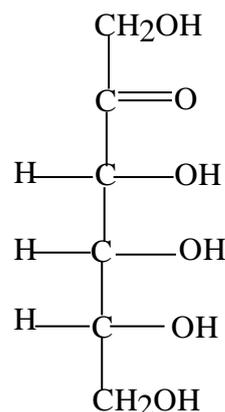
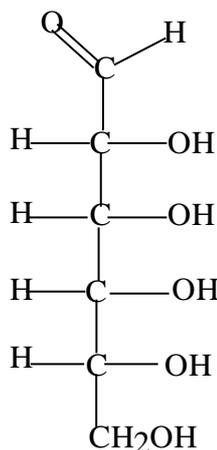
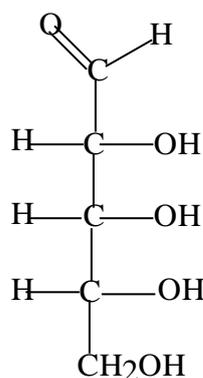
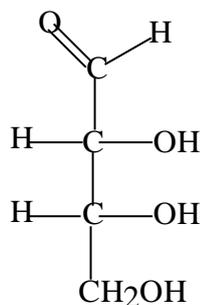
УГЛЕВОДЫ

Классификация и номенклатура. Моносахариды, D- и L-ряды. Открытые и циклические формы моносахаридов, фураноза и пираноза, мутаротация, α - и β -стереоизомерия. Химические свойства, сбраживание моносахаридов, действие щелочей, азотной кислоты, других кислот, окисление, восстановление. Витамин С.

Альдегидо- и кетопроизводные многоатомных спиртов составляют многочисленный класс углеводов, состав которых выражается формулой $C_n(H_2O)_n$. Углеводы являются строительным материалом всего растительного мира (клетчатка) и незаменимым элементом биосистем человека и животных (нуклеиновые кислоты). Из-за сладкого вкуса многих представителей углеводов получили название сахаров. Сахара представляют основной источник энергии живых организмов и образуются в результате фотосинтеза в зеленых листьях растений



Углеводы подразделяются на моносахариды, дисахариды, олигосахариды и полисахара. Простейшим представителем моносахаридов является тетроза. В зависимости от наличия функциональной группы в полиспиртах различают альдо- и кетотетрозы, -пентозы, -гексозы и т.д.



альдотетроза

альдопентоза

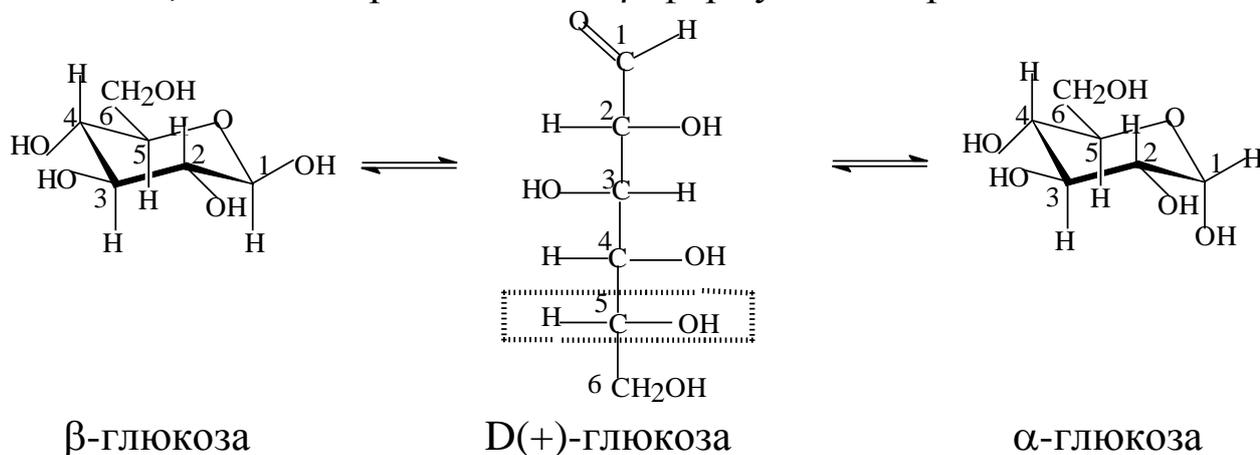
альдогексоза

кетогексоза

Наибольшее значение в жизненно важных структурах и процессах имеют альдопентозы и альдогексозы. Они входят в состав сахара, крахмала, целлюлозы, нуклеиновых кислот, ферментов.

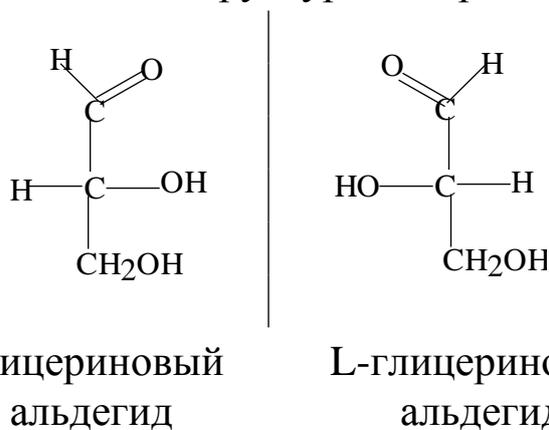
В молекуле гексозы имеются 4 ассиметрических атома углерода, поэтому ей отвечает $2^4 = 16$ стереоизомеров. Наиболее интересной

для нас является глюкоза, которая может находиться как в открыто-цепной, так и закрытой, циклической форме. Э. Фишером установлена пространственная конфигурация глюкозы. Он предложил для записи оптических изомеров проекционные формулы. Мутаротация глюкозы, то есть переход из α - в β -форму и наоборот



Стереохимия углеводов

Так же как и аминокислоты, углеводы имеют ассиметрические атомы углерода и, следовательно, оптически активны. Отнесение к оптическим рядам принято делать сравнением **проекций Фишера** углеводов с проекциями структур глицеринового альдегида

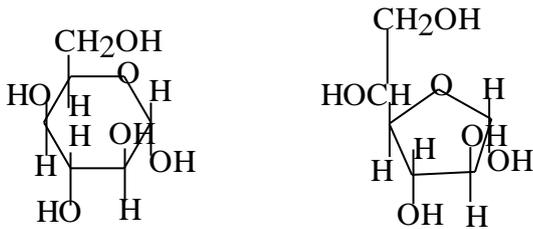


Выше приведена линейная проекция Фишера D(+)-глюкозы. Отличие глюкозы от других оптических изомеров – гексоз – состоит в том, что проекция на плоскость гидроксильной группы при 3-углеродном атоме находится слева от углеродной цепи. Гексозы, содержащие гидроксильную группу при 5-углеродном атоме в положении справа от углеродной цепи, принято относить к **D (dexter)-ряду**, если слева – к **L (laevus)-ряду**. Это фамильный признак. Знак (+) означает, что глюкоза вращает плоскость поляризованного света вправо.

Глюкоза в основном (на 99%) находится в циклической форме, в виде двух α - (35%) и β - диастериомеров (63%), отличающихся друг

от друга расположением гидроксильной группы при атоме C_1 , такая циклическая форма имеется у пиранозы, поэтому по аналогии циклическую форму глюкозы называют **глюкопиранозой**.

Образование шестичленной циклической формы происходит в результате взаимодействия спиртовой (при атоме C_5) и карбонильной групп (при атоме C_1), что приводит к формированию полуацетала. Если же взаимодействуют спиртовая группа при атоме C_4 и карбонильная группа, то образуется пятичленный полуацеталь. Для обозначения пятичленных циклов принято названия фураноза



глюкопираноза и глюкофураноза.

Реакции глюкозы

Сбраживанию подвергаются D-глюкоза, D-манноза, D-фруктоза и D-галактоза. На другие гексозы, в том числе и L-изомеры дрожжи не действуют.

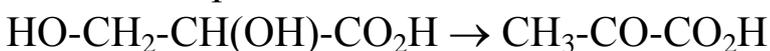
Спиртовое брожение. На первой стадии расщепление приводит к образованию диоксиацетона и глицеринового альдегида



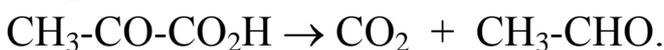
Глицериновый альдегид диспропорционирует на глицерин и глицериновую кислоту



Глицериновая кислота окисляется до пировиноградной



Под влиянием фермента декарбоксилазы она расщепляется до CO_2 и ацетальдегида

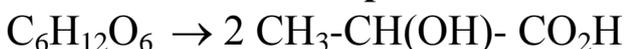


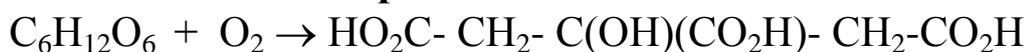
Глюкоза восстанавливает уксусный альдегид до этанола, сама превращаясь при этом в глицериновую кислоту



В зависимости от расы дрожжей возможны и другие направления брожения.

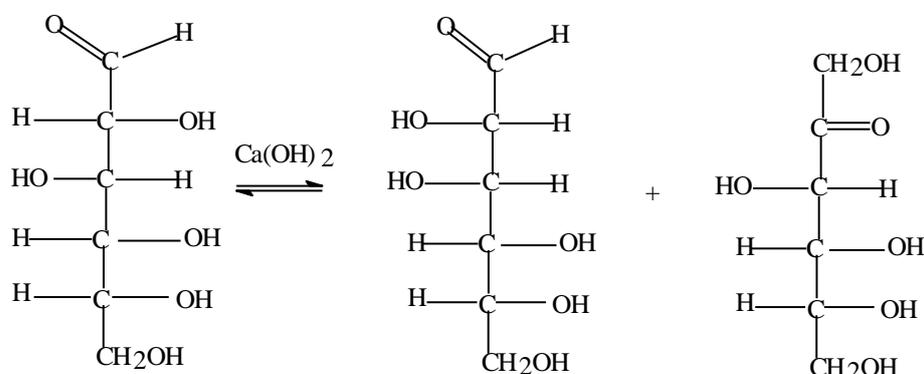
Молочно-кислое брожение



Масляно-кислое брожение**Лимонно-кислое брожение****Ацетоно-бутанольное брожение**

При нагревании глюкоза теряет воду и превращается в ди-, три- и полисахариды. $n C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + C_{18}H_{30}O_{16} + (C_6H_{12}O_5)_n + n H_2O$

При действии на глюкозу щелочей происходит обращение конфигурации при C_2 - атоме. Эта реакция называется **эпимеризацией**

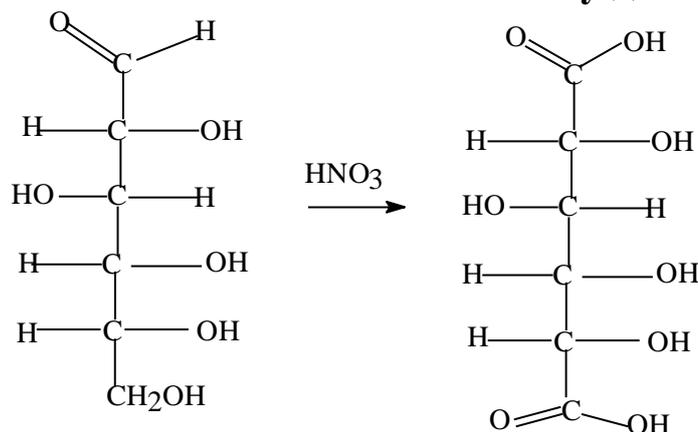


D-глюкоза

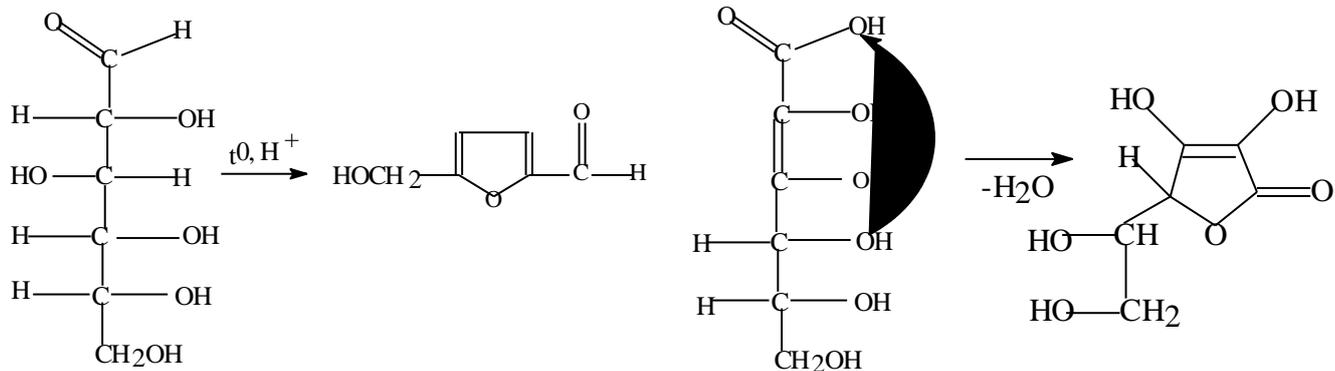
D-манноза

D-фруктоза

В присутствии известковой воды наряду с эпимеризацией происходит превращение глюкозы в фруктозу.

Азотная кислота окисляет глюкозу до сахарной кислоты

При нагревании с серной кислотой образуется оксиметилфурфурол, который далее превращается в другие продукты

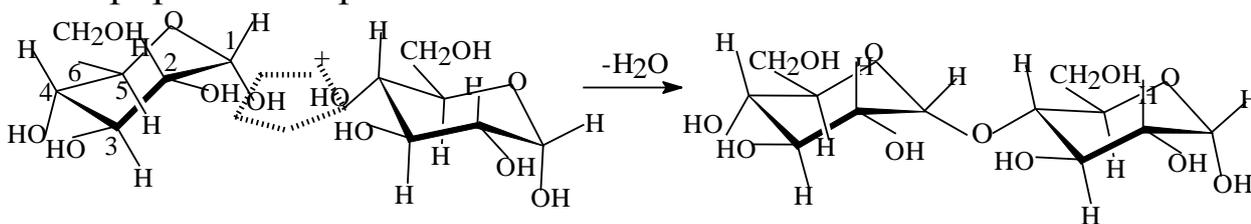


Внутренний эфир пентаоксигексенкарбоновой кислоты известен как аскарбиновая кислота, **витамин С**. Дневная потребность человека в витамине С составляет 50 мг. Недостаток его в рационе ведет к тяжелым расстройствам и заболеванию цингой вследствие нарушения обмена веществ.

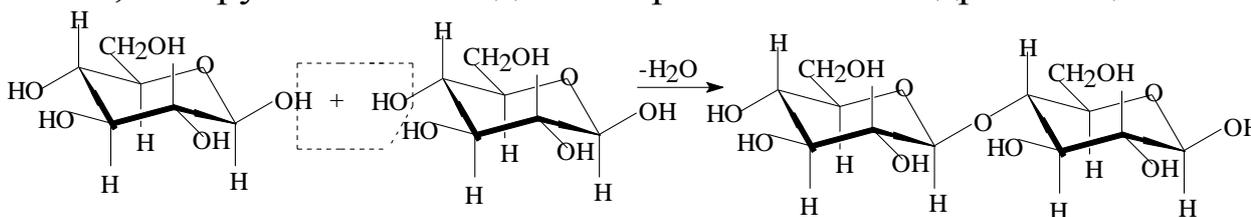
ДИСАХАРИДЫ, ПОЛИСАХАРИДЫ

Дисахариды: сахар, лактоза, солодовый сахар. Строение, гидролиз, нахождение в природе. Крахмал, клетчатка строение. Инулин, хитин. Реакции клетчатки, ацилирование, нитрование, гидролиз. Получение вискозного шелка.

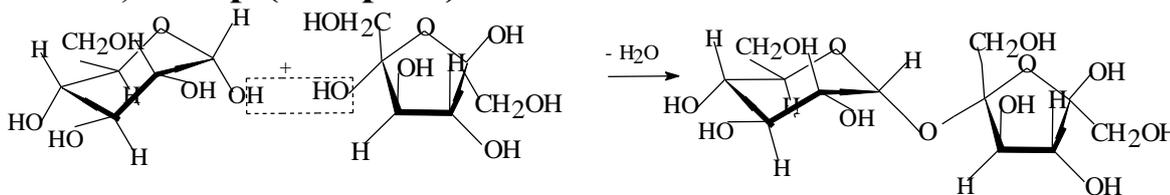
При нагревании спиртов в присутствии кислот образуются эфиры. В качестве спирта может выступать моносахарид. В этом случае получается дисахарид. При объединении двух молекул α -глюкозы получается **мальтоза** – солодовый сахар. Солодовый сахар содержится в проросших зёрнах ячменя



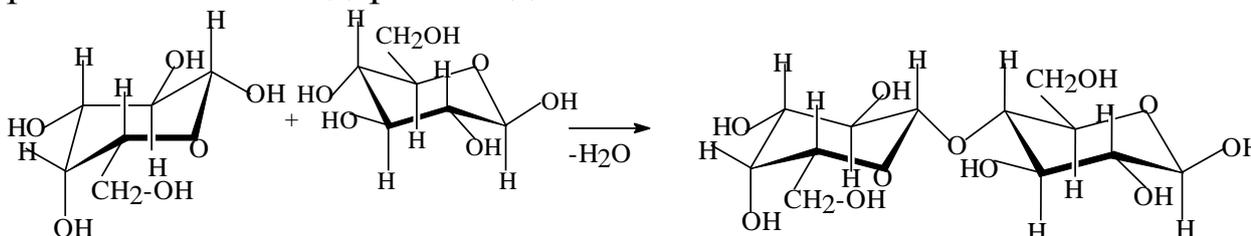
При объединении двух молекул β -глюкозы получается **целлобиоза**, которую можно выделить при неполном гидролизе целлюлозы



Из α -глюкозы и фруктозы получается свекловичный (тростниковый) **сахар (сахароза)**



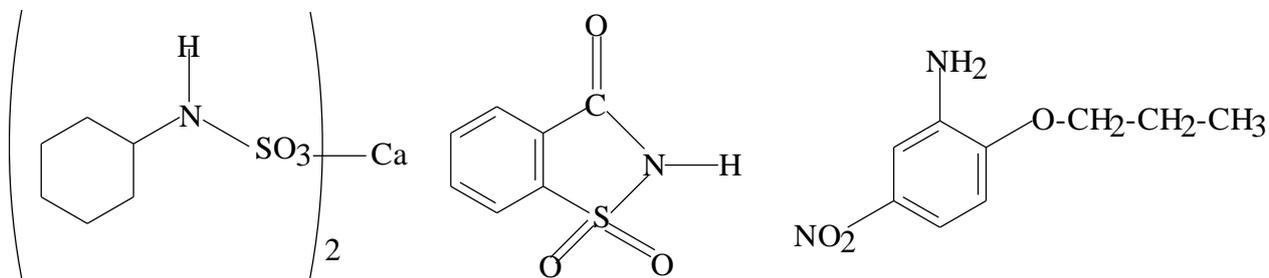
Из β -глюкозы получается молочный сахар – **лактоза**. В коровьем молоке содержится до 6% лактозы



Если сладость сахара принять за единицу, то глюкоза оказывается менее сладкой (0,7), а фруктоза более сладкой (1,7), сладость мальтозы еще ниже (0,45), а лактоза почти несладкая (0,22). Мед, инвертированный сахар, состоит наполовину из глюкозы и наполовину из

фруктозы, поэтому его сладость составляет 1,4.

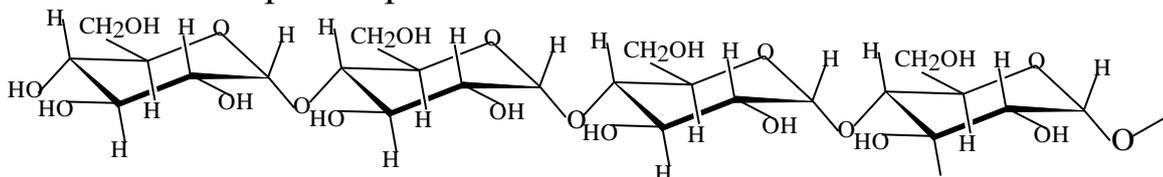
Имеются вещества многократно слаще сахара. Например, циклогексилсульфамат кальция в 350, сахарин – в 500, а 5-нитро-2-про-пксианилин – в 4100 раз слаще сахара



Мальтоза, лактоза и целлобиоза при гидролизе размыкаются с образованием альдегидной группы, которая является восстановителем, поэтому они относятся к восстанавливающим сахарам. Они восстанавливают ионы Ag^+ и Cu^{2+} . Тростниковый сахар такой способностью не обладает.

Полисахариды

В клетках растений и животных ферментативно происходит конденсация глюкозы до полисахаридов, полимеров с большим молекулярным весом. Крахмал состоит из растворимой в воде части – **амилозы** и нерастворимой части – **амилопектина**

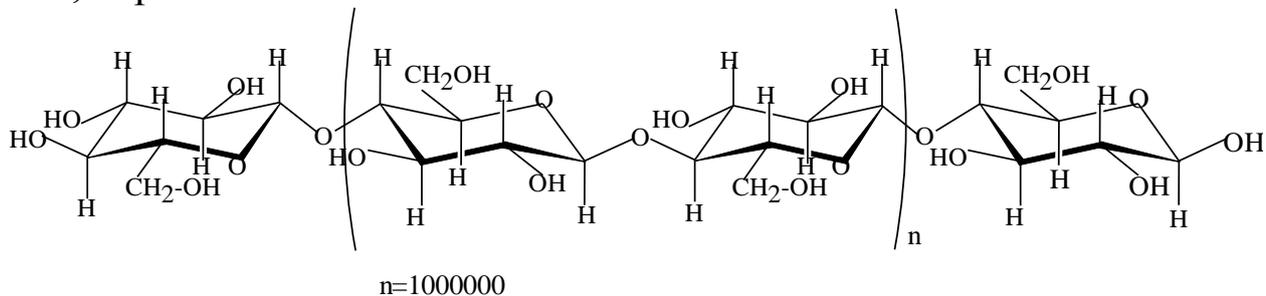


Молекулярный вес амилозы от 200 до 1000, амилопектина -до 36000. Амилопектин имеет разветвленную структуру, в образовании которой принимают участие первичные спиртовые группы, и входит в прочную оболочку крахмальных зерен. Сами зерна состоят из амилозы. При нагревании амилоза переходит в раствор, тогда как амилопектин образует коллоидный раствор - клейстер. Под влиянием ферментов или кислоты крахмал гидролизуется, расщепляется. Мелкие остатки крахмала называются **декстрины**, конечным итогом гидролиза крахмала является глюкоза. При выпечке хлеба декстрины образуют блестящую пленку.

Гликоген – это животный крахмал, играет роль запасного горючего, содержится в печени (до 40%) и мышцах. При интенсивной

работе превращается в молочную кислоту, накопление которой проявляется в усталости.

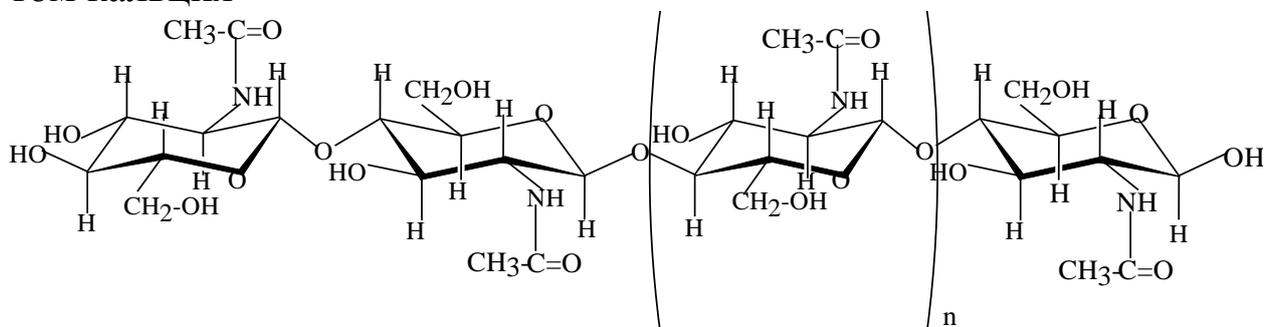
Целлюлоза или клетчатка составляет основу клеточных стенок всех растений, создавая устойчивую структуру их стволов, ветвей, корней и листьев



Древесина наполовину состоит из фиброцеллюлозы, пустоты между клетками заполнены лигнином. В лиственных деревьях содержится до 45 % целлюлозы, в хвойных – 54-58 % .

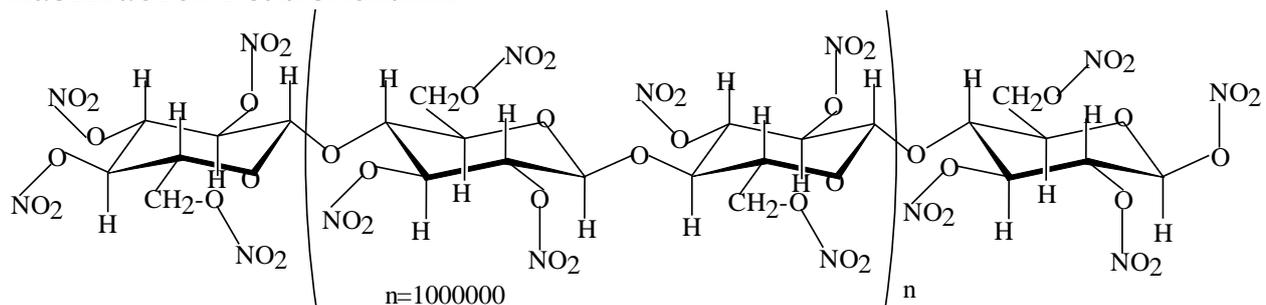
Инулин в основном состоит из полимерной D-фруктозы, содержится в клубнях георгины, цикория, топинамбура (земляная груша).

Хитин – ацетамидное производное целлюлозы, составляет каркас насекомых и ракообразных, щиткованный воском или карбонатом кальция

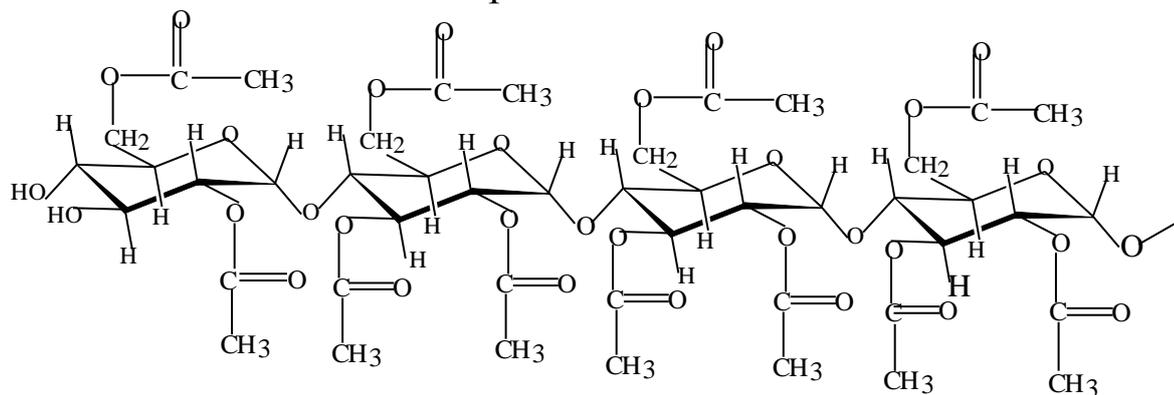


Химические свойства целлюлозы

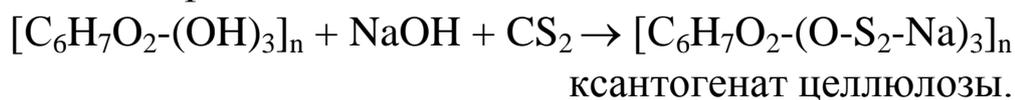
Нитрование целлюлозы, как и спиртов, проводят азотной кислотой, укрепленной концентрированной серной. Тринитроцеллюлоза получила название пироксилина или бездымного пороха. Динитрат называется коллоксилин



Раствор коллоксилина с добавками камфоры использовался для изготовления киноплёнок. Широкое применение для изготовления ацетатного шелка нашёл триацетат целлюлозы



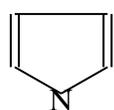
Эфир дитиоугольной кислоты – ксантогенат целлюлозы – хорошо растворим в водных щелочных растворах и применяется в производстве вискозного шелка. Плёнка, полученная из вискозы, известна как целлофан



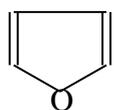
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация. Номенклатура. Пятичленные гетероциклы, взаимные превращения. Некоторые реакции пятичленных гетероциклов. Порфин, синтез, роль в природе производных порфина, пенициллин. Шестичленные гетероциклы. Пиридин и его реакции. Гетероциклические основания в составе нуклеиновых кислот. Понятие об алкалоидах.

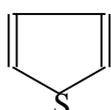
Пиррол, фуран и тиофен являются пятичленными гетероциклами, то есть углеводородами, в цикле которых содержится гетероатом азота, кислорода или серы



пиррол

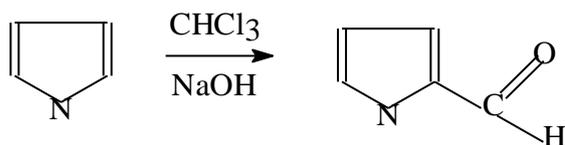


фуран

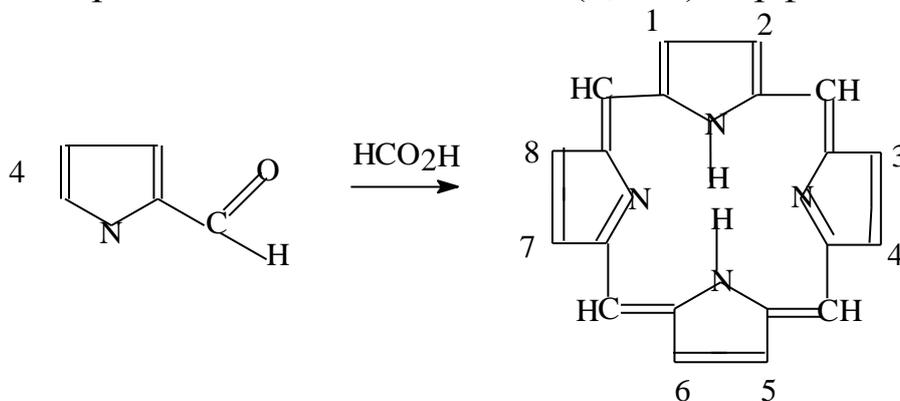


тиофен

Наиболее интересными соединениями представляются пиррол и его производные, ввиду того, что многие из них являются биологически активными веществами. В молекулу пиррола можно достаточно легко ввести заместители, поскольку пиррол обладает ароматическими свойствами. В частности, реакцией Ренимера-Тимана (формилирование фенолов) удастся получить альдегид пиррола (2-формилпиррол)

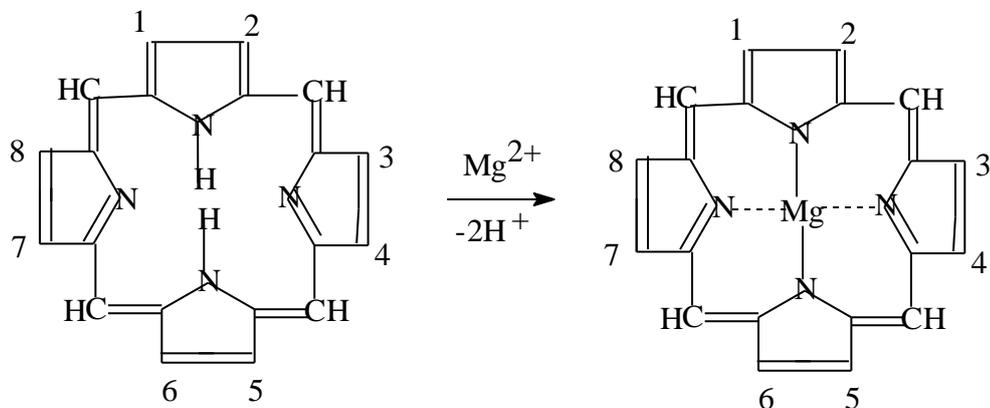


2-формилпиррол при нагревании с муравьиной кислотой дает ярко-красное кристаллическое вещество (0,1 %) порфин

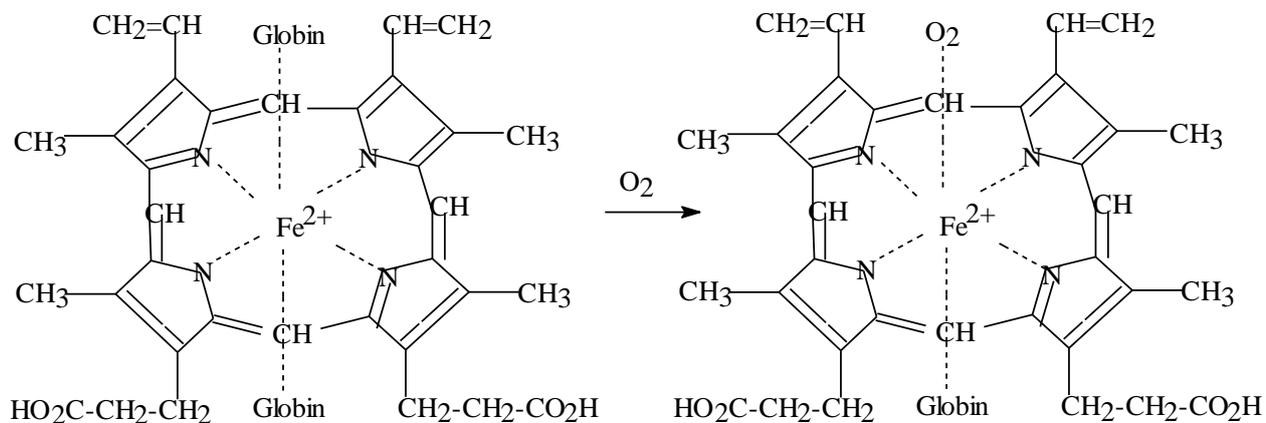


Порфин образует прочные комплексы с ионами многих металлов: магния, железа, кобальта, меди и др. Комплексное соединение

производного порфина с магнием зеленого цвета (**хлорофилл**) является жизненно важным соединением, поскольку входит в состав всех растений на земле, определяет их цвет и участвует в синтезе глюкозы и клетчатки из воды и окиси углерода. $n \text{ CO}_2 + n \text{ H}_2\text{O} (h\nu + \text{хлорофилл}) \rightarrow \text{глюкоза} \rightarrow \text{клетчатка}$



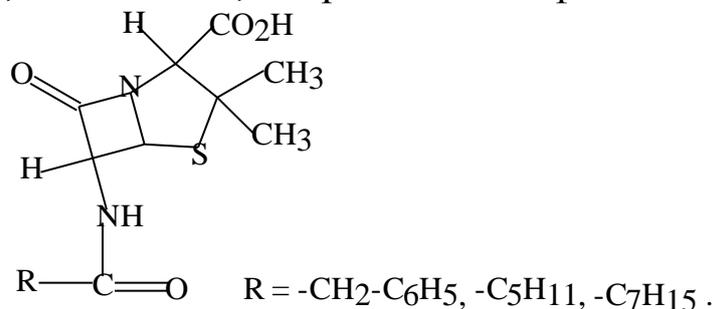
Комплексное производное порфина с ионами двухвалентного железа - гем играет важную роль в дыхании животных и человека, входит в состав гемоглобина крови, являясь переносчиком кислорода



После передачи кислорода клетке гем выводит из организма двуокись углерода, осуществляя тем самым клеточное дыхание. Следует отметить, что константа образования комплекса гема с окисью углерода гораздо больше, чем константа образования комплекса с двуокисью углерода, что приводит к острому отравлению организма угарным газом.

Комплексное соединение кобальта Co^{2+} с производным порфина участвует в работе кроветворных органов и известно как **витамин В₁₂**. Суточная норма витамина В₁₂ – 1-5 мг. Витамин готовят в промышленном масштабе микробиологически.

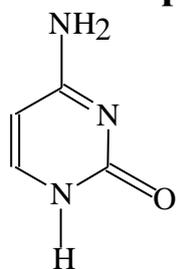
Еще одно интересное вещество, содержащее пятичленный гетероцикл – **пенициллин**, открыт в 1928г. Флемингом, который обнаружил, что некоторые плесени вырабатывают антибиотик, препятствующий размножению стафилококков, стрептококков, пневмококков, менингококков, гонококков, спирохетной инфекции



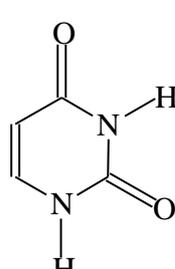
Шестичленные гетероциклы



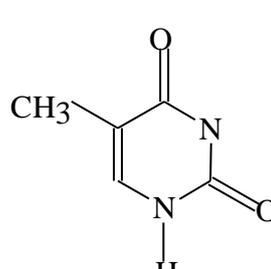
пиридин



цитозин

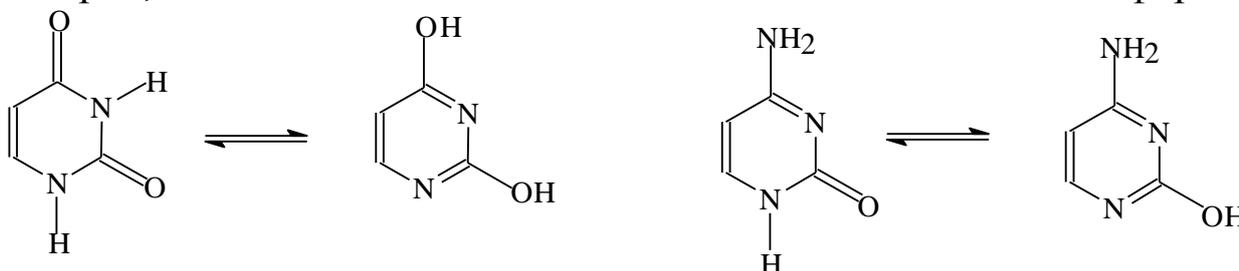


урацил

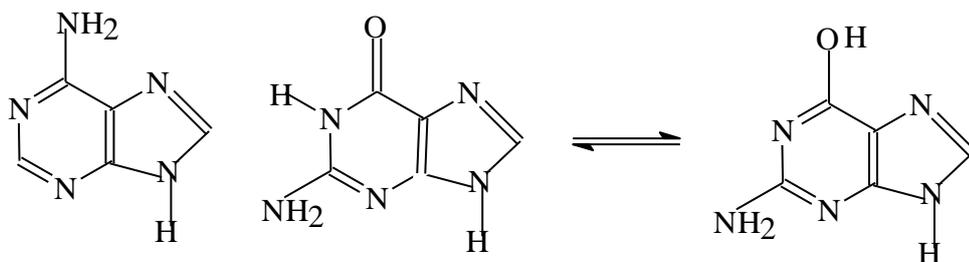


тимин

Пиридин – представитель шестичленных гетероциклов с одним атомом азота, обладает ароматичностью. Цитозин, урацил и тимин содержат по два атома азота, они, как и пиридин, относятся к ароматическим гетероциклическим соединениям, являются производными пиримидина. Для этих соединений характерна кетоиминная таутомерия, в связи с чем они в основном находятся в кетонной форме

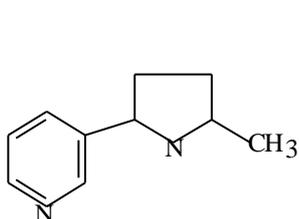


6-аминопурин (**аденин**) является производным пиримидина и пурина. 2-амино-6-оксипуридин также может существовать в кетоиминной форме **гуанина**

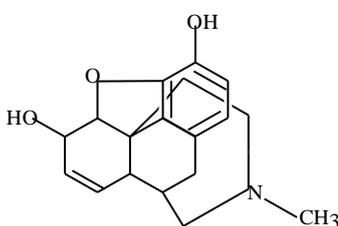


аденин гуанин

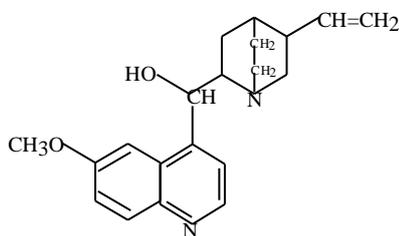
Особый класс гетероциклических углеводов составляют **алкалоиды**. Чаще всего они имеют растительное происхождение. Благодаря сильному физиологическому воздействию эта группа веществ используется в качестве ядов, лекарств и наркотических средств. Широкое распространение получили **никотин, морфин, атропин** и др.



никотин

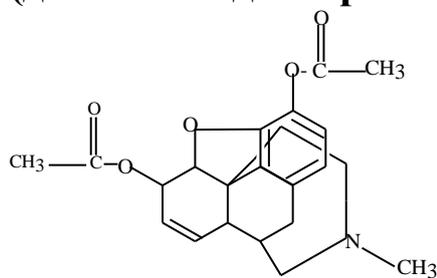


морфин

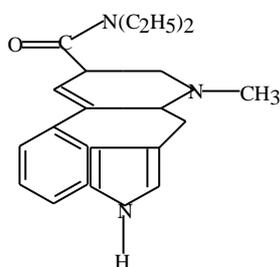


атропин

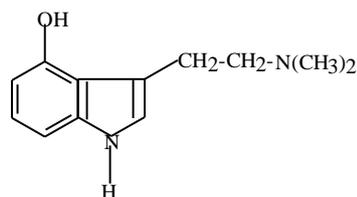
Синтетическое происхождение имеют наркотики **героин, ЛСД (диэтиламидлизергиновая кислота), псилоцин**.



героин



ЛСД



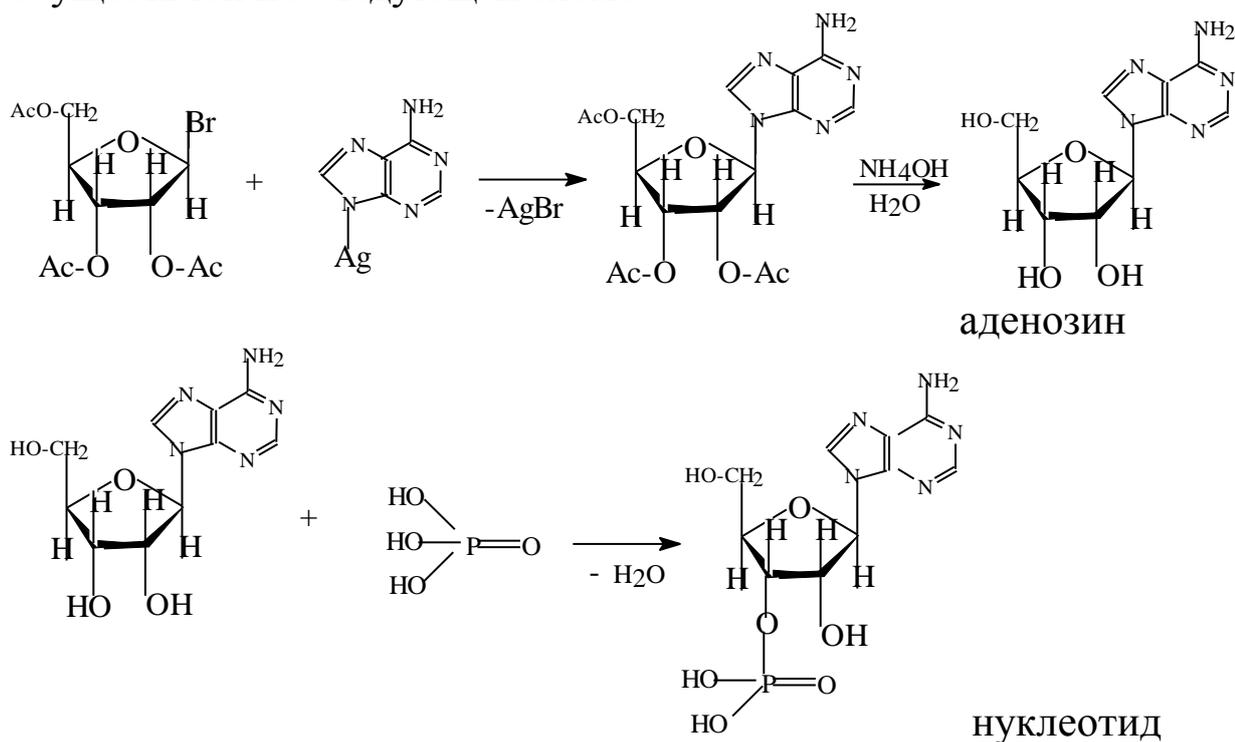
псилоцин

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ФЕРМЕНТЫ, ВИТАМИНЫ

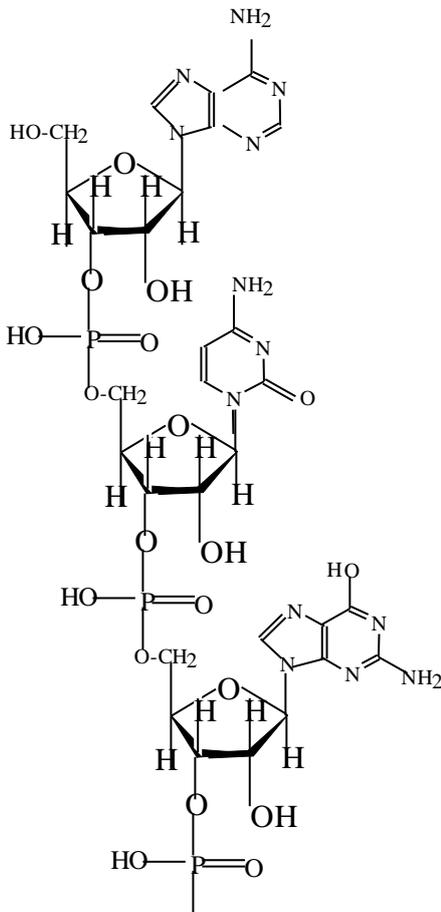
Нахождение в природе. Рибо- и дезоксирибонуклеиновые кислоты (РНК и ДНК). Нуклеотиды – компоненты кислот. Строение ДНК и РНК. Природа связи между гетероциклическими основаниями, сахаром и фосфатной группой. Первичная и вторичная структура нуклеиновых кислот. Понятие ферментов и витаминов.

Нуклеиновые кислоты, высокомолекулярные кислоты были выделены из ядер клеток, поэтому получили такое название (nucleus-ядро). Нуклеиновые кислоты имеют сложный состав и высокий молекулярный вес от 200 000 до 1 000 000. В живых организмах присутствуют две нуклеиновые кислоты **ДНК** и **РНК**. При полном гидролизе нуклеиновых кислот установлено, что они состоят из трех составных частей. ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота – состоит из **сахара - D-2-дезоксирибозы, фосфорной кислоты** и смеси гетероциклических оснований: двух пуриновых – **аденина и гуанидина** и двух пиримидиновых – **тимина и цитозина**. РНК – рибонуклеиновая кислота – состоит из **сахара - D-2-рибозы, фосфорной кислоты** и смеси **аденина, гуанина, цитозина и урацила**.

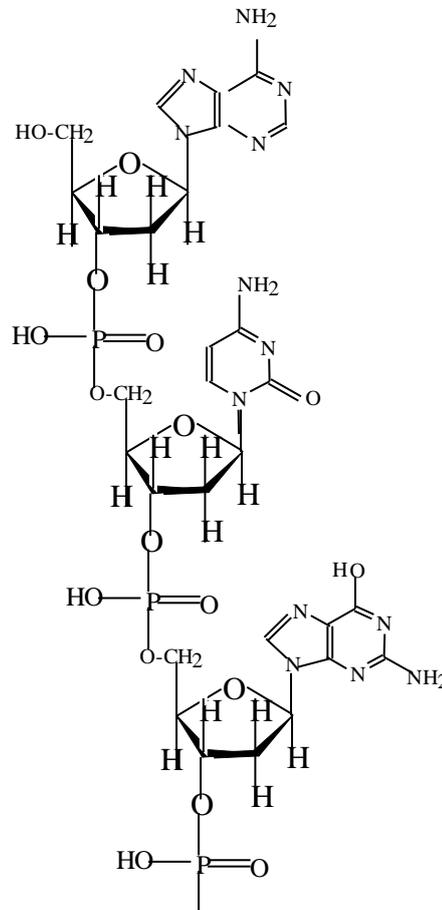
Фрагмент нуклеиновых кислот, состоящий из сахара, фосфорной кислоты и азотистого основания, называют **нуклеотидом**. Синтез его осуществлен по следующей схеме



Нуклеиновые кислоты состоят из полинуклеотидов. Молекулярный вес нуклеиновых кислот может достигать от 200000 до нескольких миллионов



РНК



ДНК

Однако конкретная структура ДНК и РНК определяется ещё чередованием четырех гетероциклов. В настоящее время установлена полная последовательность нуклеотидов в нуклеиновых кислотах.

На нуклеиновых кислотах идет сборка, синтез нужных в данном месте белков из нужных аминокислот и, таким образом, нуклеиновые кислоты являются как бы программой, по которой осуществляется построение живого организма. Такую программу принято называть кодом или геном.

Ферменты

Биохимические реакции, протекающие в клетках растений и животных, в отличие от химических реакций, проходят с гораздо меньшими энергетическими затратами благодаря ферментам-катализаторам, веществам, ускоряющим реакции. Так, при гидролизе казеина (белка молока) кислотой требуется энергия активации 20.6

ккал/моль, а при гидролизе трипсином – только около 12 ккал/ моль.

Число уже известных ферментов очень велико. Считают, что одна клетка бактерии использует до 1000 разных ферментов. Однако лишь для немногих установлено строение. Примером чисто белковых ферментов могут служить протолитические ферменты пищеварения: пепсин и трипсин. Известны случаи, когда один и тот же белок несет в организме и структурную и ферментативную функции. Например, белок мышц меозин, каталитически расщепляющий аденозинтрифосфат.

Для действия ряда белковых ферментов в организме необходимо присутствие микроколичеств ионов некоторых металлов-активаторов (Mg, Zn, Mo, Cu, Co, Fe и др.) микроэлементов.

Номенклатура ферментов строится по принципу субстрата, на который они действуют, причем название фермента получает окончание *аза*. Например, фермент, гидролизующий белок (протеин), называется *протеаза*, а фермент, гидролизующий крахмал, - *амилаза*, целлюлозу - *целлюлаза*. Ферменты имеют исключительную регео- и стереоспецифичность, обычно активность ферментов падает к 50⁰ и в интервале 50-80⁰ действие их прекращается.

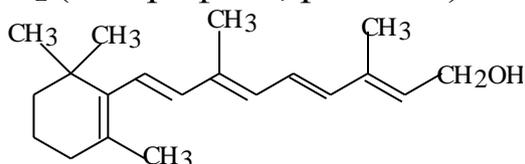
Классификация ферментов

1. Оксидоредуктазы осуществляют реакции окисления и восстановления.
2. Трансферазы осуществляют перенос различных остатков – ацильных, фосфатных, гликозидных.
3. Гидролазы осуществляют гидролиз.
4. Лиазы осуществляют расщепление связей C-C, C-N, C-O, C-S производящих отщепление воды, аммиака, сероводорода, двуокиси углерода, с образованием двойных связей, они же проводят и присоединение по двойным связям.
5. Изомеразы осуществляют перегруппировки внутри молекулы.
6. Лиазы или синтетазы катализируют образование новых связей C-C, C-N, C-O, C-S.
7. Эстеразы осуществляют гидролиз эфирных связей.

Витамины – это группа веществ, требуемая в микроколичествах, но совершенно необходимая составная часть пищи, недостаток которой вызывает болезнь, а отсутствие - гибель организма. Используя вита-

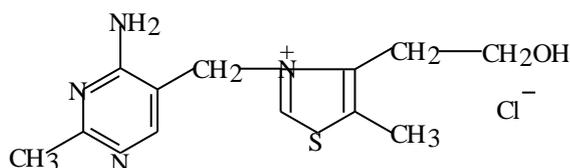
мины, организм человека и животных строит свои ферменты. Одно и то же вещество служит для одних организмов витамином, для других может не быть витамином. Так, аскорбиновая кислота для человека витамин, для крысы не витамин, так как синтезируется организмом крысы из глюкозы. Ниже приведены некоторые необходимые витамины.

Витамин А₁ (аксерофтол, ретинол)



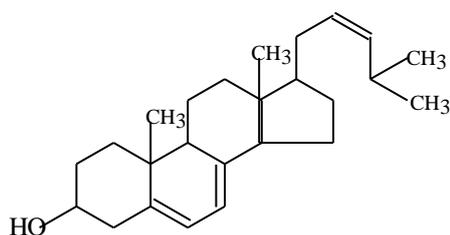
Недостаток его приводит к куриной слепоте, ослаблению сумеречного зрения. Отсутствие в пище ведет к похудению, общему плохому состоянию, высыханию роговицы глаз и слепоте.

Витамин А₁ содержится в молоке, сливочном масле, яичном желтке. Провитамин А₁ (α-каротин) свободно превращается в организме в витамин, содержится в моркови, зелёных листьях многих растений. Витамин В₁ содержится в рисовых отрубях и отрубях других злаковых



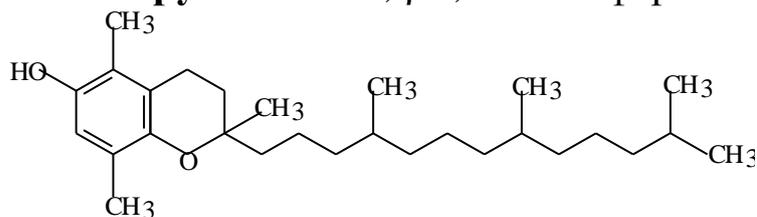
Отсутствие его приводит к заболеванию нервной системы (бери-бери).

Витамины группы D имеют стероидное строение, регулируют усвоение кальция и рост костей и зубов



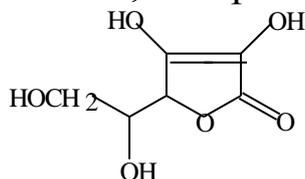
Недополучение молодым организмом витаминов группы D ведет к заболеванию рахитом с характерным для него мягкостью и искривлением костей. Провитамины D содержатся в дрожжах, грибах, ростках пшеницы. Наибольшее количество витаминов D находится в жире печени рыб, особенно скумбрии, масле, молоке, яйцах.

Витамины группы E α - , β - , λ - токоферолы



необходимы для размножения человека и животных, содержатся в пророщенных семенах многих злаков, в частности пшеницы, в масле кедрового ореха, немного в сливочном и подсолнечном масле. Токоферол является производным хромона с длинной углеводородной цепью.

Витамин C, аскорбиновая кислота



Отсутствие витамина C в пище приводит к кровотечениям, изменению хрящей, костей, зубов. Цинга, болезнь мореплавателей и северных народов, известна с древности и обусловлена недостатком витамина C. Суточная норма аскорбиновой кислоты – 30 мг. Содержится в свежих овощах, фруктах, ягодах. В плодах шиповника находится до 1500 мг на 100 г. Кислота неустойчива к термической обработке, разрушается при длительном хранении.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Термин **полимер** означает макромолекулу, построенную из повторяющихся фрагментов (мономерных единиц). Наименьшую из постоянно повторяющихся структурных группировок полимера называют структурной единицей. Число структурных единиц в макромолекуле называют степенью полимеризации **n**

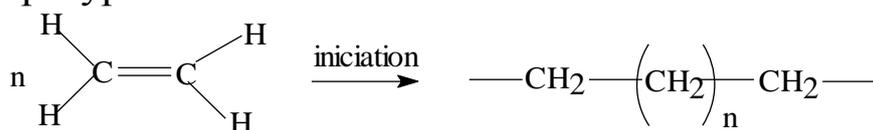
полимер -A-A-A-A-(A)_n-A-A-A-

сополимер -A-B-(A-B)_n-A-B-A-B-

Полимеры бывают линейными, разветвленными, сетчатыми (сшитыми) и образуются в результате реакции полимеризации или поликонденсации.

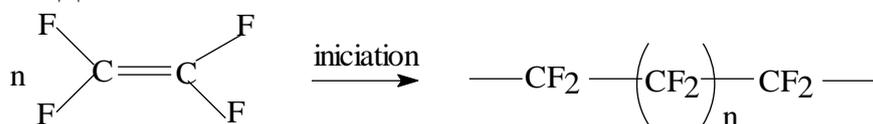
Полиэтилен

Разветвленный полиэтилен высокого давления с молекулярным весом до 50 000 производят под давлением 1500-3000 кгс/см² и при температуре 150-320⁰С



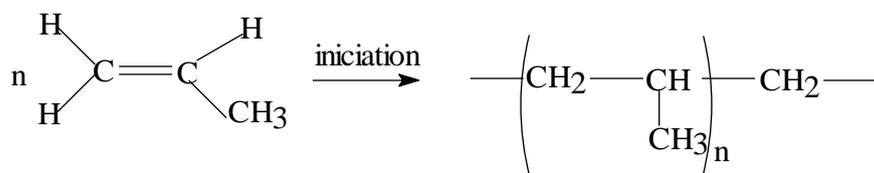
. Молекулярная масса линейного полиэтилена низкого давления колеблется от 10 000 до 3 000 000. Его получают при давлении 1-10 кгс/см² и температуре 60-150⁰С в растворе алканов в присутствии катализатора Натта-Циглера TiCl₄ + (C₂H₅)₃Al. Такой полиэтилен обладает высокой устойчивостью к действию кислот и оснований. Большое количество его выпускается в виде пленки, коррозионно-устойчивых трубопроводов и аппаратуры, предметов домашнего обихода.

Политетрафторэтилен (тефлон) получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии кислорода или перекисных соединений



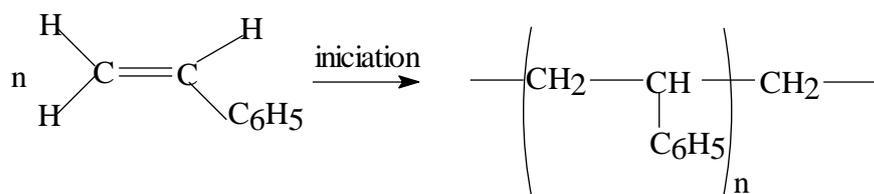
Политетрафторэтилен очень устойчив к нагреванию и действию химических реагентов, поэтому его используют в агрессивных средах.

Полипропилен изотактический получают в присутствии катализатора Натта-Циглера

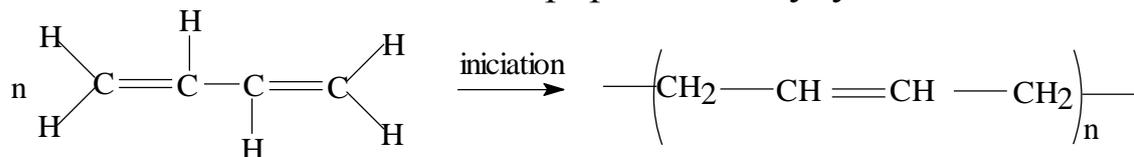


Он обладает более высокой температурой плавления, чем полиэтилен. Имеет аналогичное применение.

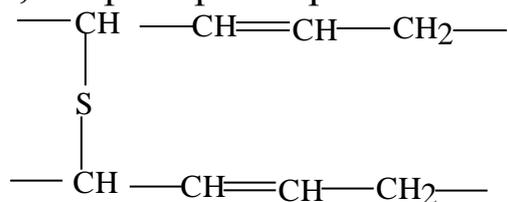
Полистирол полимеризуется в присутствии радикальных катализаторов из стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Полистирол идет на изготовление игрушек, упаковочного материала (пенополистирол), термоизоляции



Полибутадиен. При полимеризации бутадиена под действием алкиллитиевых соединений образуется цис-1,4-полибутадиен со свойствами близкими свойствам природного каучука

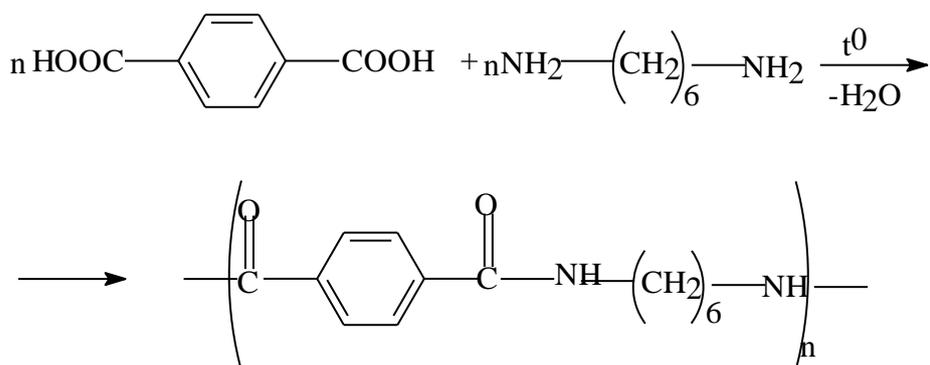


Каучук под действием серы превращают в сшитый полимер (вулканизация). Сшивка проводится серой при $120-160^\circ\text{C}$ в присутствии ускорителей, например 2-меркаптобензтиазола



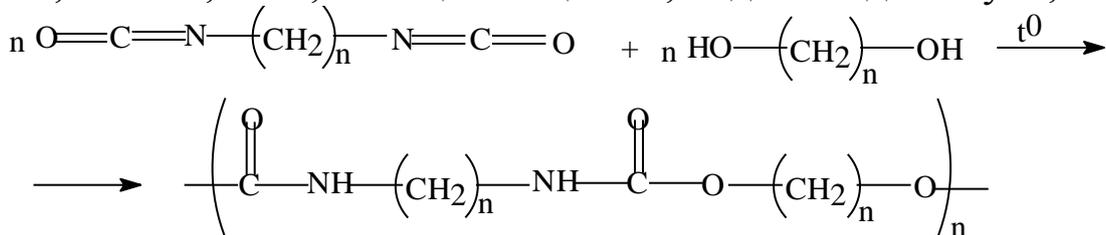
Холодную вулканизацию осуществляют действием дисульфид-дихлорида S_2Cl_2 . Сополимер бутадиена со стиролом (каучук Буна S) используют для изготовления автомобильных шин и маслостойкой резины.

Поливинилхлорид получают полимеризацией винилхлорида, имеет относительно высокую температуру плавления. Он устойчив к действию щелочей и неокислительных кислот, неполярных растворителей. Используется для изготовления труб, пленки, изоляции для проводов, искусственной кожи

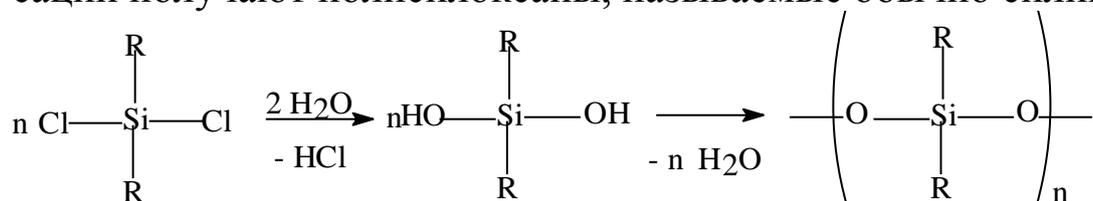


Из полиамидов вырабатывают волокно прядением из расплава (капрон). Ткани из полиамидов накапливают статическое электричество.

Полиуретаны – продукты реакции диизоцианатов и двух или многоатомных спиртов. Их перерабатывают на искусственное волокно, пленки, лаки, клеящие вещества, подошвы для обуви, пенопласты



Силиконы. Гидролизом диалкил- или диарилдихлорсиланов, диалкил- или диарилдигидроксисиланов и последующей поликонденсации получают полисилоксаны, называемые обычно силиконами



По своему агрегатному состоянию различают маслообразные (силиконовые масла), эластичные (силиконовые резины) и твёрдые вещества (силиконовые смолы). Силиконы гидрофобны, устойчивы к кислотам и слабым основаниям. Используются для изготовления моторных масел, соединительных шлангов, уплотнителей.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Голоунин Александр Васильевич

Редактор *Т.М. Мاستрич*

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 05.09.2005. Формат 60x84/8. Бумага тип. № 1.

Офсетная печать. Объем 6,25 п.л. Тираж 300 экз. Заказ № 26

Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117