Школа имени А.Н. Колмогорова

Е.А. Менделеева, Н.И. Морозова

Органическая химия

Часть IV

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

МАКС ПРЕСС

МОСКВА – 2010

УДК 373:547
ББК 24.2я729
М50

Рецензент:
д.х.н. *Вацадзе С.З.*

Авторы:
МЕНДЕЛЕЕВА Екатерина Александровна
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

М50 **Органическая химия:** Часть IV: Гетерофункциональные органические соединения. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 40 с.
ISBN 978-5-317-03231-9

Данное пособие – четвертая книга из серии методических разработок по химии для 10 классов физико-математического профиля Школы имени А.Н. Колмогорова.

Пособие содержит материал, предназначенный для изучения в 4 четверти 10 класса. Чтобы облегчить учащимся переход от традиционной в школе поурочной системы обучения к лекционно-семинарской, материал разбит на главы, соответствующие темам лекций. В конце каждой лекции даны вопросы и задания к семинарам.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

УДК 373:547
ББК 24.1я729

Технический редактор
Н.И. Морозова

Учебное издание

Издательство ООО “МАКС Пресс”
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 22.04.2010 г. Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 2,5. Тираж 200 экз. Заказ № 192.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 627 к. Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано в типографии Специализированного учебно-научного центра
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11, тел. 449-33-64
e-mail: adm@aesc.msu.ru

ISBN 978-5-317-03231-9

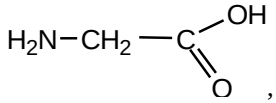
© Е.А. Менделеева, Н.И. Морозова, 2010
© Н.И. Морозова, оформление, 2010

Аминокислоты

Ранее в нашем курсе обсуждались в основном свойства органических соединений, содержащих одну или несколько одинаковых функциональных групп (моно- или полифункциональные соединения). Однако в природе очень широко распространены вещества, молекулы которых включают в себя несколько разных функциональных групп – **гетерофункциональные** соединения. Вы уже немного знакомы с ними на примере оксикислот (см. Лекцию 22). В данной лекции речь пойдет о важнейших для всего живого на земле гетерофункциональных соединениях – аминокислотах.

Аминокислоты – это органические соединения, молекулы которых содержат и карбоксильную группу, и аминогруппу.

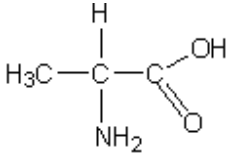
Простейшая аминокислота – *глицин:*



,

выделена в 1820 г. французским ученым А. Браконо. Нагревая отходы от разделки мясных туш – кожу, хрящи, сухожилия – с водным раствором серной кислоты, он получил сладкие белые кристаллы. Вещество сначала назвали гликокол и долгое время считали углеводом. Впоследствии оно получило название глицин.

По правилам номенклатуры ИЮПАК нумерация основной цепи аминокислот начинается с карбоксильной группы. Аминогруппу обозначают приставкой *амино-* и указывают ее номер. Так, глицин, согласно номенклатуре, называют аминоуксусной (или аминоэтановой) кислотой, а аланин:

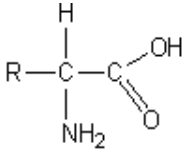


2-аминопропановой кислотой.

В биологии и химии широко распространены названия аминокислот, в которых расположение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе обозначается греческими буквами. Если аминогруппа и карбоксильная группа находятся у одного и того же атома углерода, то такая аминокислота называется α-аминокислотой. В β-аминокислотах функциональные группы разделены двумя атомами углерода, в γ- – тремя и т.д. Согласно этой номенклатуре аланин называют α-аминопропановой кислотой.

Кроме того, многие природные аминокислоты имеют тривиальные названия. Такие кислоты принято сокращенно обозначать латинскими буквами. Так, например, глицин обозначают Gly.

Примеры некоторых природных α-аминокислот с общей формулой

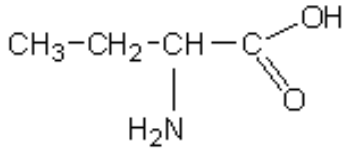
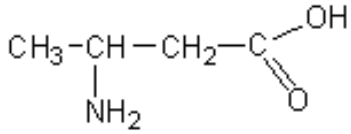


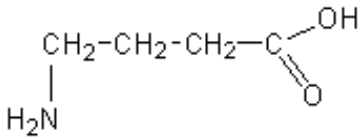
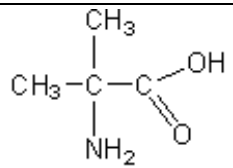
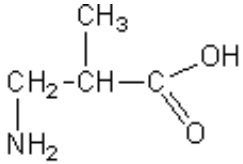
Глицин	R = -H	Gly
Аланин	R = $-CH_3$	Ala
Аспарагиновая кислота	R = $-CH_2COOH$	Asp
Цистеин	R = $-CH_2SH$	Cys
Лизин	R = $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	Lys
Тирозин	R = $-CH_2-C_6H_4-OH$	Tyr
Глутаминовая кислота	R = $-CH_2-CH_2COOH$	Glu

Обратите внимание, что молекулы природных аминокислот могут включать и другие функциональные группы. Например, цистеин содержит меркапто-группу SH, тирозин – бензольное кольцо и фенольный гидроксил в пара-положении. В состав молекулы лизина входят две аминогруппы, а в состав молекул аспарагиновой и глутаминовой кислот – две карбоксильные группы и т.п.

Для аминокислот характерны *изомерия цепи и изомерия взаимного расположения аминогруппы и карбоксильной группы*. Приведем в качестве примера изомеры аминобутановой кислоты и их названия.

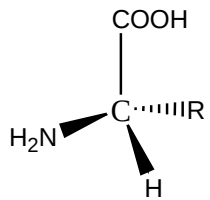
Аминокислоты состава $C_4H_9NO_2$

1		2-аминобутановая кислота (2-аминомасляная кислота, α-аминомасляная кислота)
2		3-аминобутановая кислота (3-аминомасляная кислота, β-аминомасляная кислота)

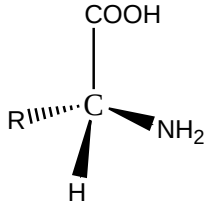
3		4-аминобутановая кислота (4-аминомасляная кислота, γ-аминомасляная кислота, ГАМК)
4		2-амино-2-метилпропановая кислота
5		3-амино-2-метилпропановая кислота

Важнейшие вещества органической жизни – белки – состоят из остатков только α-аминокислот. Но в организме встречаются и другие аминокислоты. Например, γ-аминомасляная кислота, ГАМК, играет важную роль в механизме передачи нервного импульса.

Для всех α-аминокислот с четырьмя различными заместителями у α-атома углерода возможно существование оптических (зеркальных) изомеров, которые называют *энантиомерами*. В ряду аминокислот (а также углеводов – см.ниже) оптические изомеры принято обозначать латинскими буквами. L- (от лат. «laevus – левый) и D- (от лат dexter – правый).



L-аминокислота



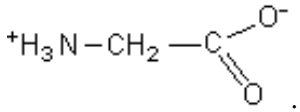
D-аминокислота

Белки всех живых организмов на земле построены из аминокислот L-ряда. Есть «исключения», но они только подтверждают правило.

Оказывается, D-аминокислоты крайне редко, но все же встречаются. Например, они присутствуют в оболочке бактерии сибирской язвы. Именно поэтому она не разрушается ферментами, разрывающими белковые цепи L-аминокислот.

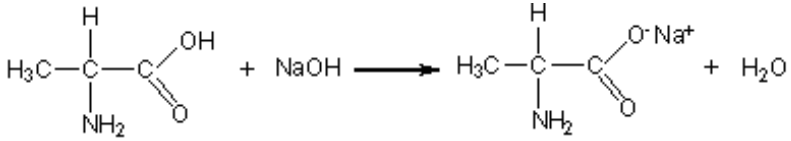
В молекуле аминокислоты присутствуют одновременно две функциональные группы противоположного химического характера – осно́вная (аминогруппа) и кислотная (карбоксильная группа). Эти группы взаимодействуют друг с другом. В нейтральных растворах и твердом состоянии ион

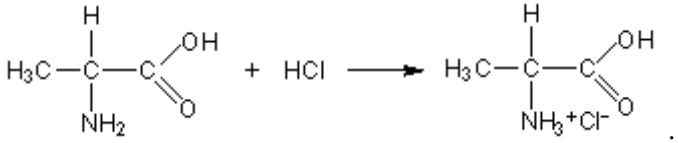
водорода карбоксильной группы переходит на неподеленную электронную пару аминогруппы, т.е она протонируется. Поэтому аминокислоты правильнее представлять в виде так называемых внутренних солей типа:



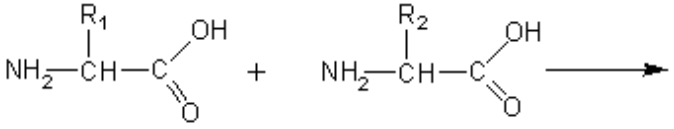
Эта особенность определяет физические свойства аминокислот. Подобно неорганическим солям, аминокислоты – твердые, кристаллические вещества, растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Некоторые аминокислоты обладают сладким вкусом.

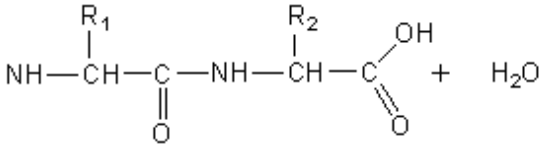
Наличие двух противоположных по характеру групп определяет и химические свойства аминокислот. Эти вещества способны реагировать и с сильными кислотами, и с щелочами, а значит, являются *амфотерными* органическими соединениями.





В определенных условиях (например, при воздействии некоторых ферментов), аминокислоты способны реагировать друг с другом с выделением воды и образованием связи между атомом углерода карбоксильной группы и атомом азота. Связь, которой соединены остатки аминокислот, носит название **амидной** связи. Если же между собой соединены остатки α-аминокислот, то такую связь называют **пептидной**, а вещество, состоящее из остатков аминокислот – **пептидом**.

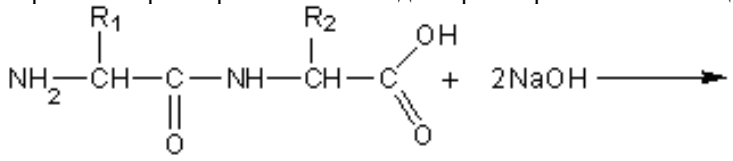




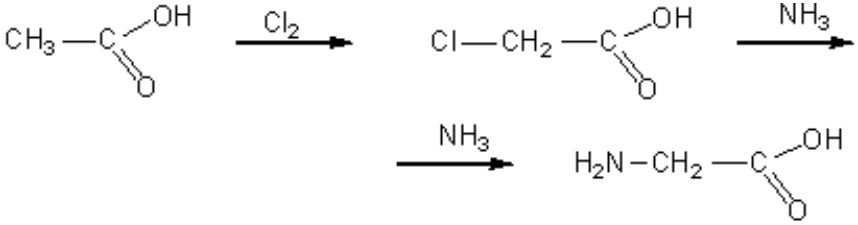
дипептид

Из двух остатков α-аминокислот образуется **дипептид**, из трех – трипептиды, из четырех – тетрапептид и т.д. Высокомолекулярное соединение, построенное из остатков α-аминокислот, называют **полипептидом**. **Белки** – это природные полипептиды с молекулярной массой более 6000.

Основным методом получения аминокислот является гидролиз природных полипептидов и белков. Гидролиз – реакция, обратная образованию пептида, – протекает при нагревании его в водном растворе кислоты или щелочи:

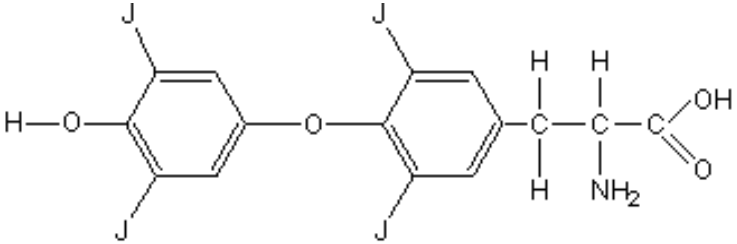


Глицин – единственную природную аминокислоту, не содержащую асимметрический атом углерода, – получают синтетическим путем в две стадии из уксусной кислоты:



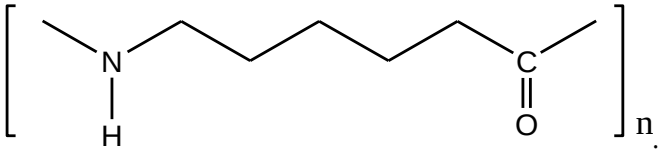
Роль природных α-аминокислот состоит, прежде всего, в том, что они являются «строительным материалом» белка. Для строительства всего многообразия белков живые организмы используют всего лишь около 20 аминокислот. Часть из этих аминокислот организм человека способен синтезировать, а часть (8 аминокислот) может использовать только в готовом виде. Эти так называемые *незаменимые аминокислоты* должны в необходимом количестве поступать в организм с пищей. При нехватке даже одной из них организм не сможет строить новые белки. Вот поэтому пища обязательно должна содержать разнообразные белковые продукты.

Некоторые природные аминокислоты не участвуют в построении белков, но, тем не менее, очень важны для организма. Это, помимо уже упоминавшейся ГАМК, гормон щитовидной железы аминокислота тироксин, образующаяся при иодировании тирозина. Недостаток или избыток тироксина в организме приводит к серьезным заболеваниям.



В качестве пищевой добавки используются соли глутаминовой кислоты (прежде всего, глутаминат/глутамат натрия). Они обладают интересным свойством усиливать вкус продуктов и поэтому являются непременной добавкой в сухих полуфабрикатных супах, «мясных» бульонных кубиках и т.п. Глутаминаты, первоначально выделенные из морских водорослей, широко используются в восточной – японской, корейской и китайской – кухне. Некоторые аминокислоты, например, глицин и ГАМК, используют как лекарственные средства.

Некоторые синтетические аминокислоты, в которых аминогруппа и карбоксильная группа разделены несколькими атомами углерода, применяют в промышленности для синтеза *полиамидов*, идущих на изготовление волокон и тканей. Например, всем известный полимер капрон образован из ε-аминокапроновой кислоты $NH_2(CH_2)_5COOH$:



Капрон получают реакцией поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты в виде смолы, а затем вытягивают из нее волокна. Капроновые ткани удобны, легки, не пропускают влагу, но не лишены ряда недостатков. Капрон неустойчив к действию кислот, щелочей, высоких температур. Изделия из капрона нельзя гладить горячим утюгом ($T_{пл}$ 215ºС).

Домашнее задание к семинару

1. Приведите структурные формулы всех изомерных аминокислот состава: а) $C_3H_7O_2N$; б) $C_4H_9O_2N$. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какие из них существуют в виде оптических изомеров?

2. Приведите структурные формулы аминокислот: а) α-аминокапроновой; б) γ-аминовалериановой; в) 2,4-диаминогексановой; г) 2,5-диаминогександиовой.

3. Напишите уравнения реакций получения α-аланина: а) гидролизом дипептида; б) вытеснением сильной кислотой из соли; в) взаимодействием 2-бромпропановой кислоты с аммиаком. Составьте схему синтеза α-аланина из пропановой кислоты.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия α-аланина с: а) натрием; б) оксидом лития; в) гидроксидом рубидия; г) соляной кислотой; д) серной кислотой; е) этиловым спиртом. Предложите еще 2 вещества, с которыми будет взаимодействовать α-аланин.

5. Растворы каких аминокислот имеют а) кислую; б) основную среду? В какой цвет окрасятся в этих растворах лакмус, метилоранж, фенолфталеин?

6. Сколько разных дипептидов можно получить, если имеются цистеин и тирозин? Запишите их условные формулы в виде Cys-Tyr. Напишите уравнение реакции образования одного из них.

7. Сколько разных дипептидов можно получить, если имеются цистеин, тирозин и аланин? Запишите их условные формулы в виде Cys-Tyr-Ala. Напишите уравнение реакции образования одного из них.

8. Сколько разных трипептидов можно получить, если имеются аланин и глицин? Запишите их условные формулы в виде Ala-Gly. Напишите уравнение реакции гидролиза одного из них.

Лекция 26

Пептиды и белки

Пептиды, как уже говорилось – природные молекулы, построенные из остатков L-α-аминокислот, соединенных пептидной связью. Природные высокомолекулярные пептиды называют белками.

Пептидная связь любых пептидов, как упоминалось в предыдущей лекции, гидролизуется в кислой или щелочной среде, а также под воздействием определенных ферментов. Ферменты расщепляют белки не только в организме (в желудке и кишечнике), их добавляют в стиральные порошки для устранения белковых загрязнений при низкой температуре.

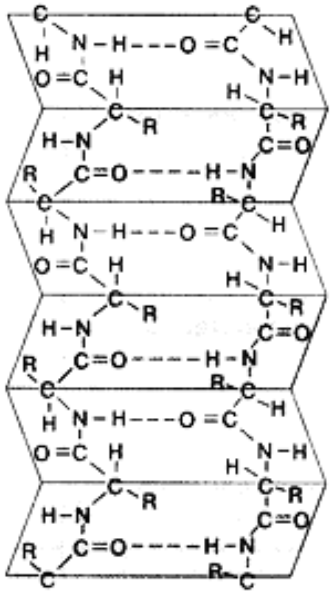
При гидролизе получается смесь аминокислот. Изучение продуктов частичного и полного гидролиза пептидов и белков играло важную роль в установлении их строения. Так было установлено, что все разнообразие белков построено примерно из 20 аминокислот.

Но изучение строения белка не ограничивается определением аминокислотного состава. Важной и сложной научной задачей является определение последовательности аминокислотных остатков – **первичной структуры** белка. В 50 гг. XX века английский биохимик Ф. Сенджер получил Нобелевскую премию за расшифровку последовательности аминокислот в инсулине. На выяснение первичной структуры инсулина Сенджеру потребовалось 10 лет.

Гемоглобин состоит из 4 пептидных цепочек, каждая из которых содержит по 140 остатков аминокислот. Есть белки, содержащие около 3000 аминокислотных остатков.

Свойства белка зависят не только от первичной структуры, но и от расположения полипептидной цепи в пространстве. Между различными частями белковой молекулы существуют дополнительные взаимодействия, формирующие ее структуру. Чем отличается сырое яйцо от вареного? Различной структурой одного и того же белка.

В молекуле белка между атомом кислорода карбоксильной группы и атомом водорода аминогруппы разных аминокислотных остатков возникают водородные связи. Структуры, которые возникают при этом, называют **вторичной структурой** белка**.** Часто полипептидные цепи образуют α-спираль, закрученную в правую сторону (связи образуют атом кислорода группы C=O *i*-той аминокислоты и атом водорода группы NH_2 (*i*+4)-той аминокислоты). Это не единственный способ упаковки. С помощью водородных связей молекулы белков могут образовать, например, слои или жгуты. β-структура (складчатый лист) образуется межцепочечными водородными связями или связями между участками одной полипептидной цепи, изогнутой в обратном направлении. Так устроен фиброин (белок натурального шелка).

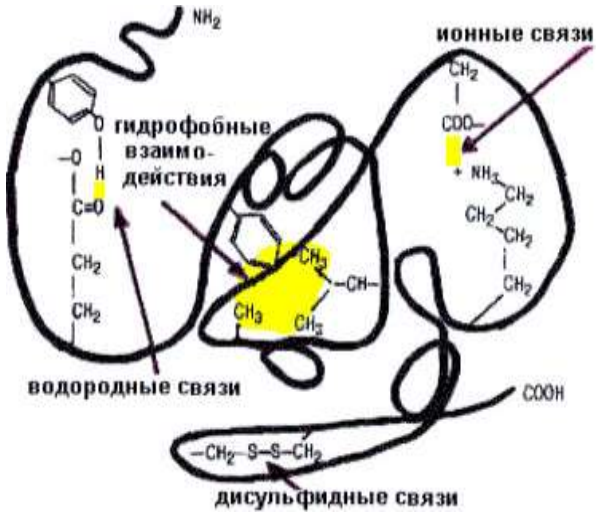


бета-структура

Витки спирали или «гармошка» β-структуры могут так или иначе складываться или изгибаться. В результате полипептидная цепь может принимать еще одну степень упорядочения – **третичную структуру**. При этом между участками полипептидной цепи возникают различные взаимодействия. Это – образование дисульфидных мостиков между цистеиновыми остатками, ионные связи между боковыми карбоксильными группами и аминогруппами (солевые мостики), сложноэфирные связи между боковыми карбоксильными группами и ОН-группами остатков серина или треонина (сложноэфирные мостики). В образовании третичной структуры также участвуют гидрофобные взаимодействия – стремление молекулы свернуться так, чтобы углеводородные остатки были сближены друг с другом внутри клубка, а внешний слой составляли группы, взаимодействующие с полярными молекулами воды.

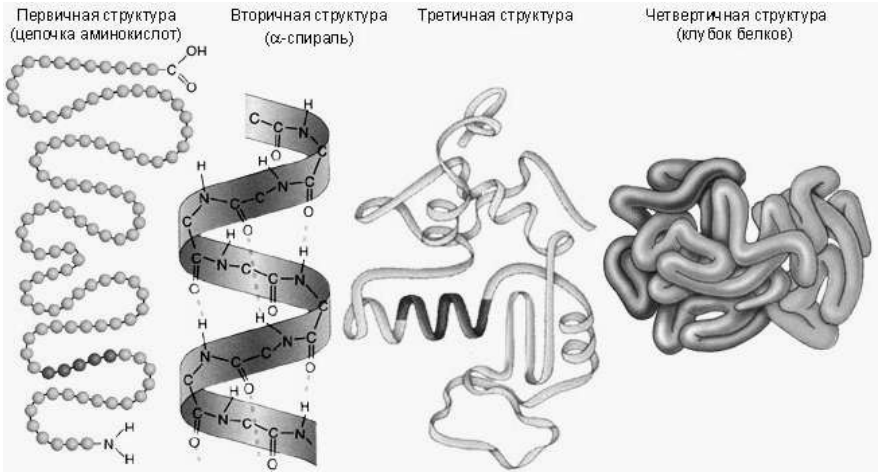
К гидрофобным взаимодействиям относят также π-стэкинг – притяжение между плоскостями двух бензольных колец за счет частичного перекрывания *p*-орбиталей атомов углерода.

Разрыв и образование дисульфидных мостиков используется при химической завивке волос: вначале природная структура волос разрушается под действием реагентов-восстановителей, разрывающих связи S-S, затем волосам придается желаемая структура, и под действием реагентов-окислителей формируются новые дисульфидные мостики в других местах.



Внутрибелковые взаимодействия, ответственные за формирование третичной структуры

Четвертичная структура – объединение нескольких полипептидных цепей в один белок.



Вторичная, третичная и четвертичная структуры белка легко разрушаются при самых разных воздействиях: нагревании, действии растворителей, иногда даже при энергичном встряхивании. При воздействиях такого рода исчезают свойства природного белка – происходит его **денатурация.** Денатурация происходит при варке яйца, скисании молока, действии разбавленных растворов кислот или повышенной температуры на белки.

Какие химические свойства, кроме денатурации и гидролиза, характерны для белков? Во-первых, поскольку полипептидная цепь содержит в среднем одинаковое число боковых аминогрупп и карбоксильных групп, у белков наблюдается амфотерность.

Во-вторых, при нагревании белки разлагаются с выделением летучих продуктов, издавая характерный запах жженых перьев. Это свойство можно использовать как качественную реакцию на белок (например, чтобы отличить шерсть или шелк от их искусственных заменителей – полиакрилонитрила и полиэфирных волокон).

Есть и другие качественные реакции на белок: например, *ксантопротеиновая* – пожелтение белка при действии концентрированной азотной кислоты (окраска появляется за счет нитрования бензольных колец, входящих в состав остатков ароматических аминокислот). *Биуретовая* реакция – окрашивание в ярко-фиолетовый цвет при действии раствора соли меди(II) в щелочной среде – обусловлена образованием комплексов иона меди(II) с боковыми аминогруппами.

Функции белков и пептидов в организме.

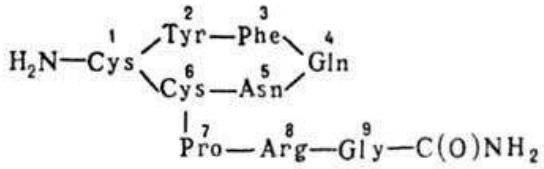
Белки и пептиды – важнейшие вещества живого организма. Не менее 50% по массе органических соединений животной клетки составляют именно белки.

Белки – основной строительный материал для многих тканей организма (*строительная функция*). Например, структура волос формируется белком кератином. Волокна шелка содержат фиброин. К структурным белкам относятся также коллаген, содержащийся в коже, альгин и миозин – составные части мышц, эластин.

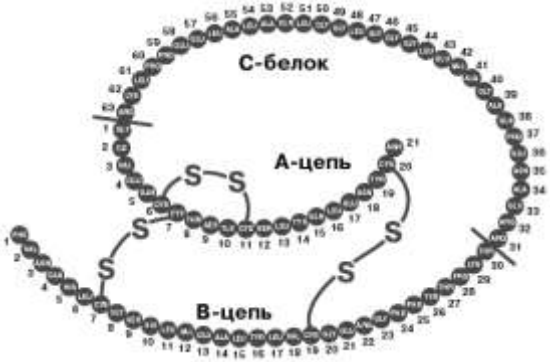
Пептидами являются многие **ферменты** (катализаторы клеточных процессов), и **гормоны** (вещества, регулирующие деятельность органов и тканей). *Каталитическая функция* белков и пептидов чрезвычайно важна. Редко какие биохимические реакции происходят без участия ферментов.

Как правило, в состав фермента, кроме белка, входит активная группа – органическое соединение небелковой природы, часто содержащее ион металла, «пришитое» к белку химическими связями. Белковая часть молекулы обеспечивает распознавание и нужное расположение реагентов, а активная группа разрывает одни химические связи и помогает образоваться другим. Названия ферментов чаще всего производят от реакции, которую они проводят, и добавляют суффикс -аза: так, алкогольдегидрогеназа – фермент, который дегидрирует спирт, переводя его в альдегид; РНК-полимераза строит полимерную цепь рибонуклеиновой кислоты и т.п.

Гормоны и некоторые другие белки (гистоны, репрессоры, частично ферменты) выполняют *регуляторную функцию*. Например, водный обмен в организме контролирует нонапептид (9 аминокислотных остатков) вазопрессин. А полипептид инсулин контролирует метаболизм сахаров в организме. Он состоит из двух цепей, одна из которых включает в себя 21, а другая – 30 аминокислотных остатков (см. выше про Сенджера). Нарушение инсулинового обмена приводит к тяжелой болезни – сахарному диабету.



вазопрессин



инсулин

Однако регулирование невозможно без контроля. *Сигнальная функция* обеспечивается рецепторными белками, такими как родопсин (фоторецептор, воспринимающий действие света на сетчатку глаза), холинорецептор (отвечает за передачу нервных импульсов) и др.

Белки являются также переносчиками веществ в организме, выполняя тем самым *транспортную функцию*. Так, гемоглобин крови, о котором мы уже упоминали, переносит кислород. В «захвате» молекулы кислорода участвует активная группа – гем, прикрепленная к белку. Гем содержит ион железа; присоединяя кислород, Fe^{+2} переходит в Fe^{+3}, а в клетках идет обратный процесс. Объединение четырех белков с гемами в четвертичную структуру гемоглобина значительно повышает эффективность транспорта кислорода по сравнению, например, с миоглобином – белком без четвертичной структуры, отвечающим за перенос кислорода внутри мышечной клетки.

Некоторые организмы используют для переноса кислорода гемоцианин – белок, в активной группе которого содержится ион меди. Их кровь не красного цвета, а голубого[1].

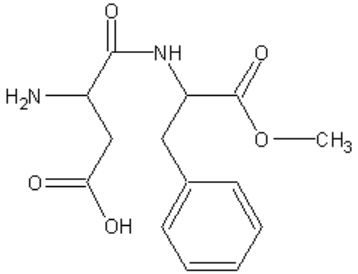
Защитную функцию выполняют, в частности, белки, отвечающие за иммунитет, уничтожающие «интервентов» (иммуноглобулины, интерферон), белки свертываемости крови, предохраняющие организм от чрезмерной

[1] Это довольно примитивные существа, а вовсе не аристократы. Гемоглобин эффективнее гемоцианина, и, видимо, не случайно именно организмы, использующие гемоглобин, получили дальнейшее эволюционное развитие.

кровопотери, токсины и яды. Действующее начало яда бледной поганки – дипептиды, из смеси пептидов и белков состоят змеиные яды. Некоторые антибиотики имеют белковую природу (неокарциностатин, актиностатин).

Белки несут также *энергетическую функцию*, представляя собой питательные вещества. При полном окислении 1 г белка выделяется в среднем 17 кДж. Типичные питательные белки – альбумин (яичный белок), казеин (содержится в молоке).

Интересно, что некоторые пептиды обладают сладким вкусом. Дипептид аспартам слаще сахара в 200 раз и является распространенным его заменителем. Существуют природные полипептиды, в 3000 раз более сладкие, чем сахар.



аспартам

Домашнее задание к семинару

1. При гидролизе пентапептида были обнаружены 3 трипептида: Gly-Gly-Tyr, Met-Phe-Gly и Phe-Gly-Gly. Определите последовательность аминокислот в этом пептиде.

2. В смеси продуктов гидролиза пентапептида были обнаружены Gly, Ala, Tyr, Tyr-Ala, Ala-Ala, Gly-Ala. Предположите последовательность аминокислот в этом пептиде.

3. Изобразите схему образования связи между боковыми группами аспарагиновой кислоты и лизина. Как называется эта связь?

4. Изобразите схему образования дисульфидного мостика между двумя молекулами цистеина.

5. Изобразите схему образования сложноэфирной связи между серином $HOOC\text{-}CH(NH_2)\text{-}CH_2OH$ и боковой карбоксильной группой глутаминовой кислоты.

6. К каким взаимодействиям при образовании третичной структуры способен остаток: а) фенилаланина $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$ (Phe);

б) метионина $CH_3\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$ (Met);

в) треонина $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}\ CH(NH_2)\text{-}COOH$ (Tre)

г) аргинина $HN{=}C(NH_2)\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$ (Arg)?

Углеводы. Строение и свойства моносахаридов

Углеводы – это полигидроксиальдегиды (альдозы) и полигидроксикетоны (кетозы). Соединения класса углеводов носят еще одно название – сахара. Не все углеводы имеют сладкий вкус, но сладкие продукты своим вкусом обязаны именно углеводам. Вкус этих веществ нравится человеку и многим животным не случайно, ведь сахара являются необходимыми для организма питательными веществами.

Углеводы были известны очень давно. Можно утверждать, что первое органическое вещество, которое люди стали выделять в значительных количествах в чистом виде и широко использовать, относится к классу углеводов. Это вещество – сахарозу (тростниковый сахар) – с древнейших времен получали из сахарного тростника в Индии. С XVI века сахарный тростник начали выращивать в странах Карибского бассейна, а в начале XIX столетия была разработана технология производства сахарозы из сырья, более подходящего для стран с умеренным климатом – сахарной свеклы.

Название «углеводы» возникло в XIX веке. Когда ученые определили состав некоторых сахаров, оказалось, что он может быть описан формулой $C_n(H_2O)_m$. Про строение веществ в то время еще известно не было, поэтому возникло представление, что сахара состоят из угля и воды, то есть они – *угле-воды*. В пользу этого мнения говорило и то, что в определенных условиях, например, при воздействии концентрированной серной кислоты, эти вещества обугливаются, т.е. чернеют, превращаясь в уголь.

Сразу же надо отметить, что в настоящее время известны вещества, которые следует относить к классу углеводов, но они не отвечают приведенной формуле. Примером такого вещества служит дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, остаток которой входит в состав ДНК.

Углеводы, наряду с жирами и белками, входят в состав всех живых организмов. Именно углеводы образуются в зеленых растениях из углекислого газа и воды в процессе фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} \underset{\textit{углевод глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2 - 5600 \text{ кДж.}$$

Фотосинтез – это эндотермическая реакция. Для синтеза углеводов растения используют энергию солнечного света.

Углеводы в живых организмах выполняют строительную и энергетическую функцию. Углевод целлюлоза – основной компонент древесины, а картофель, если не считать воды, на 90% состоит из другого углевода – крахмала. В клетках растений и животных происходит клеточное дыхание. Эта ре-

акция обратна фотосинтезу: углеводы постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя углекислый газ и воду. При клеточном дыхании выделяется энергия, которая необходима организму для его жизнедеятельности. Таким образом, углеводы – это «аккумуляторы» солнечной энергии для всех живых организмов на Земле.

Впервые «сахароподобное» вещество было получено олигомеризацией формальдегида еще во второй половине XIX века А.М. Бутлеровым. Это давало ученым оптимистические основания утверждать, что в ближайшем будущем сельское хозяйство прекратит свое существование. Ведь необходимые питательные вещества смогут синтезировать химики, и вместо обеда достаточно будет лишь проглотить несколько таблеток. С тех пор прошло больше столетия, однако поля и фермы до сих пор существуют, а углеводы, полностью аналогичные природным, так до сих пор и не получают из неорганического сырья. Причины этого станут вам понятны при рассмотрении строения глюкозы.

Углеводы по их способности к гидролизу делят на три группы: **моносахариды, олигосахариды** и **полисахариды**. Моносахариды гидролизу не подвержены, при гидролизе олигосахаридов из одной молекулы получается от 2 до 20 молекул моносахаридов. Полисахариды – высокомолекулярные вещества, из каждой молекулы которых при гидролизе образуются тысячи и даже десятки тысяч молекул моносахаридов.

Номенклатурные названия для распространенных в природе углеводов обычно не употребляют – очень уж прижились тривиальные, т.е. исторически сложившиеся имена. В большинстве случаев эти названия оканчиваются на суффикс *-оза*, показывающий принадлежность вещества к классу углеводов. Иногда можно встретить названия, указывающие на происхождение данного углевода: виноградный сахар для глюкозы, фруктовый сахар для фруктозы, тростниковый или свекловичный сахар для сахарозы, молочный сахар для лактозы и т.д.

Моно- и дисахариды – твердые белые вещества со сладким вкусом, по физическим свойствам похожи на сахарозу – обычный сахар. Они хорошо растворимы в воде, причем в горячей значительно лучше, чем в холодной. Интересное свойство сахаров связано с тем, что в кипящей воде они растворимы неограниченно. Приготовленные растворы – сиропы – устойчивы длительное время после охлаждения, хотя это – пересыщенные растворы. При долгом хранении сироп «засахаривается» – выпадают кристаллы сахара.

Моно- и дисахариды можно расплавить осторожным нагреванием. При застывании расплава образуются не кристаллы, а аморфная масса – карамель. В газообразное состояние углеводы перевести невозможно – при высоких температурах они разлагаются.

Моносахариды содержат от 3 до 9 атомов углерода в молекуле. Наиболее распространены в природе углеводы, молекулы которых включают в себя пять или шесть атомов углерода, их называют, соответственно, **пентоза-**

ми и **гексозами**. Примерами пентоз могут служить, например, *рибоза* $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$, а гексоз – глюкоза $C_6H_{12}O_6$ и изомер глюкозы – *фруктоза* $C_6H_{12}O_6$.

Рассмотрим строение и свойства моносахаридов на примере одного из самых распространенных углеводов – глюкозы. На основании химических свойств этого вещества ему может быть приписана формула, согласно которой глюкоза содержит альдегидную и пять гидроксильных групп:

$$CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–CH=O.$$

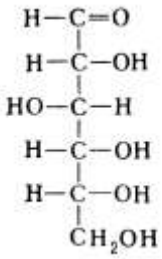
Однако для описания строения глюкозы этой формулы недостаточно. Оказывается, она отражает строение нескольких различных веществ. Известны природные изомеры глюкозы, например, сахар галактоза, строение которых отвечает той же формуле. При попытке синтеза глюкозы из неорганических веществ удается получить лишь смесь изомеров, и только часть из них организм воспринимает, как питательные вещества.

Дело в том, что данная формула игнорирует существование стереоизомеров глюкозы. Молекула глюкозы содержит 4 асимметрических центра, т.е. 4 атома углерода, вокруг которого расположены четыре разных заместителя (отмечены звездочками):

$$CH_2OH–{}^{*}CHOH–{}^{*}CHOH–{}^{*}CHOH–{}^{*}CHOH–CH=O.$$

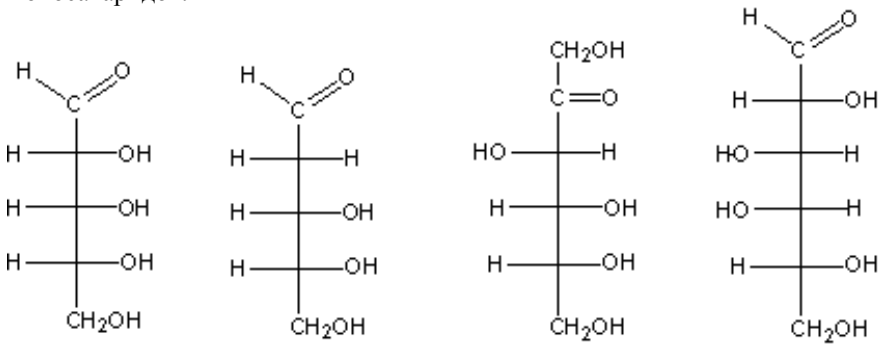
Относительно каждого из этих атомов возможно существование двух зеркальных изомеров, следовательно, всего существует $2^4 = 16$ различных пространственных изомеров глюкозы.

Чтобы формула передавала информацию о разных оптических изомерах, необходимо показывать расположение заместителей в пространстве. Пространственную формулу углевода непросто и изображать, и анализировать. Поэтому часто пространственное строение углеводов передают с помощью так называемых *проекционных* формул. Углеродную цепь располагают по вертикали, сверху находится первый по нумерации атом углерода. Молекулу углевода проецируют на плоскость бумаги, мысленно «расплющивая» ее. В зависимости от пространственного расположения заместители оказываются справа или слева от углеродной цепи. Символы атомов углерода (кроме крайних) часто не указывают. Проекционная формула природной глюкозы выглядит следующим образом:



Гидроксильная группа у нижнего в проекционной формуле асимметрического атома углерода направлена вправо. Углеводы с таким расположением данного гидроксила относят к D-моносахаридам, в отличие от L-моносахаридов. В природе распространены, в основном, D-моносахариды.

Приведем проекционные формулы для некоторых других природных моносахаридов:

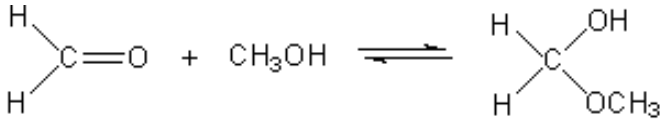


D-рибоза *D-дезоксирибоза* *D-фруктоза* *D-галактоза*

Обратите внимание на строение фруктозы. В отличие от других моносахаридов, фруктоза содержит кетонную группу вместо альдегидной и, таким образом, является кетоспиртом.

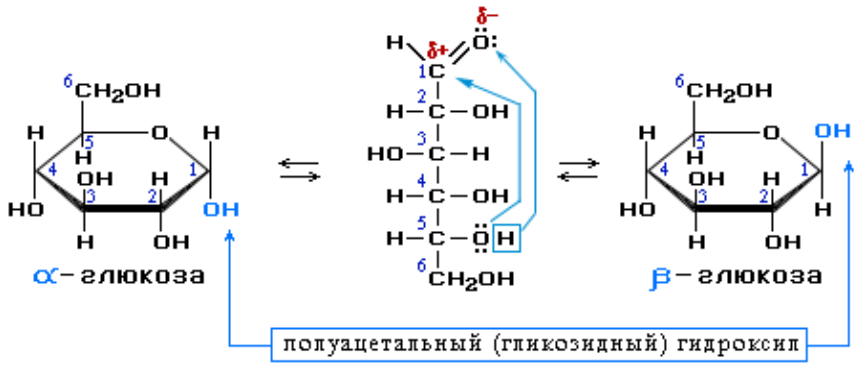
Приведенные выше формулы отражают химические свойства углеводов, однако установлено, что лишь незначительная доля молекул углеводов (тысячные доли процента) присутствует в растворе в форме альдо- и кетоспиртов. В основном же моносахариды существуют в циклической, так называемой *полуацетальной* форме.

Как же молекулы сахаров образуют цикл? Чтобы понять это, вспомним, как протекает взаимодействие карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) со спиртами:



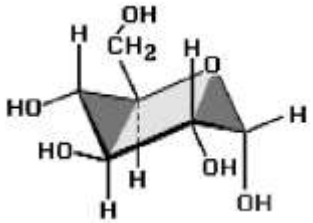
Продукт присоединения называют *полуацеталем*. Образование полуацеталей катализируется как кислотами, так и основаниями.

Молекулы углеводов содержат и карбонильную, и спиртовые группы. Поэтому нет ничего удивительного в том, что эти группы способны обратимо реагировать друг с другом, при условии, конечно, что они окажутся рядом в результате вращения атомов, составляющих молекулу, относительно связей между атомами углерода. Это возможно для гидроксильных групп при пятом и, реже, при четвертом атомах углерода молекулы. В результате образуются, соответственно, шести- или пятичленные кислородсодержащие циклы. Для D-глюкозы реакция протекает так:

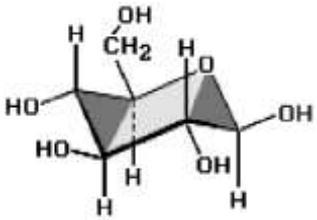


В циклической форме глюкозы появляется еще один асимметрический атом углерода, образованный из карбонильной группы. Поэтому D-глюкоза существует в двух циклических формах, их называют α-D-глюкозой и β-D-глюкозой. В растворе все формы глюкозы – линейная и циклические – постоянно переходят друг в друга, находятся в равновесии. А «новую» гидроксильную группу называют *полуацетальным* или *гликозидным* гидроксилом.

На самом деле цикл глюкозы не плоский. Связи при атоме углерода расположены под тетраэдрическим углом (около 109°):



α-D-глюкоза



β-D-глюкоза

В твердом виде глюкоза существует только в циклической форме. Поэтому кристаллическая α-D-глюкоза может храниться в чистом виде, не переходя в β-D-глюкозу, и наоборот. А в растворе через некоторое время образуется смесь разных форм глюкозы (*объясните, почему*).

Химические свойства моносахаридов также рассмотрим на примере глюкозы. В водных растворах глюкоза проявляет свойства, характерные для альдегидов и многоатомных спиртов. Например, подобно другим альдегидам, она легко окисляется. Взаимодействие с водно-аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала) или гидроксидом меди(II) при нагревании – это качественные реакции на альдегидную группу глюкозы:

$$C_5H_{11}O_5CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_5H_{11}O_5COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O;$$

$$C_5H_{11}O_5CH{=}O + 2Cu(OH)_2 + NaOH \rightarrow C_5H_{11}O_5COONa + \underset{\text{красный осадок}}{Cu_2O\downarrow} + 3H_2O.$$

Как вы думаете, почему в ходе этих реакций расходуется вся глюкоза, несмотря на то, что доля молекул в альдегидной форме в растворе незначительна?

Восстановление альдегидной группы глюкозы приводит к образованию шестиатомного спирта – *сорбита*:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 \xrightarrow{кат.} C_6H_{14}O_6.$$

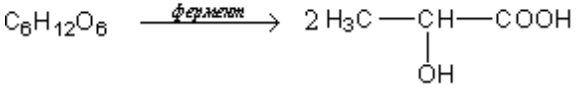
Глюкоза вступает также в реакции, характерные для спиртов, например, образует простые и сложные эфиры. Как любой многоатомный спирт, глюкоза реагирует с гидроксидом меди(II), образуя ярко-синий раствор.

Важной реакцией глюкозы является брожение – разложение под действием ферментов микроорганизмов. Существует несколько типов брожения. Например, ферменты дрожжей приводят к спиртовому брожению:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{фермент} 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Процесс спиртового брожения является основой метода получения этилового спирта. Менее известно, что без этой реакции не было бы дрожжевого хлеба – опара поднимается за счет выделения углекислого газа.

С приготовлением пищи связано и так называемое молочнокислое брожение:



Благодаря этому процессу существуют не только молочнокислые продукты, такие как кефир, сметана, ряженка и т.п., но и квашеная капуста.

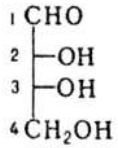
А маслянокислое брожение с образованием отвратительно пахнущей масляной кислоты:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{фермент} C_3H_7COOH + 3CO_2 + 2H_2$$

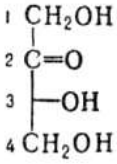
приводит к порче пищевых продуктов.

Домашнее задание к семинару

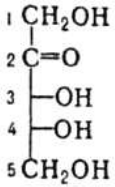
1. Образуют ли циклическую форму, а если образуют, то какую (сколько атомов в цикле):



а) эритроза



б) эритрулоза



в) рибулоза?

2. Нарисуйте возможные циклические формы дезоксирибозы.

3. Вступает ли фруктоза: а) в реакцию серебряного зеркала; б) в реакцию с водородом; в) в реакцию образования комплекса с гидроксидом меди (II)?

4. Вступает ли дезоксирибоза в реакции, перечисленные в задаче 3?

5. Как экспериментально отличить разбавленные водные растворы: а) глюкозы и фруктозы; б) глюкозы и глицерина; в) глюкозы и уксусного альдегида; г) глюкозы и этилового спирта; д) глюкозы и уксусной кислоты? Напишите уравнения реакций и опишите их признаки.

6. 18 кг глюкозы полностью подверглось брожению. Сколько этилового спирта было при этом получено, если 10% глюкозы разложилось до молочной кислоты, а 5% – до масляной? Как отделить этиловый спирт от других продуктов брожения?

7. 18 г глюкозы подвергли спиртовому брожению. Найдите массовые доли веществ в растворе, полученном пропусканием газообразных продуктов брожения в 1 л 1,2% раствора NaOH.

8. Напишите уравнения реакций восстановления а) дезоксирибозы; б) галактозы; в) эритрозы. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.

9. Окисление глюкозы концентрированной азотной кислотой дает сахарную кислоту HOOC-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH. Назовите ее по номенклатуре ИЮПАК.

10. Изобразите в виде структурных формул и назовите по номенклатуре ИЮПАК продукты окисления концентрированной азотной кислотой а) галактозы; б) дезоксирибозы; в) фруктозы.

11. Изобразите в виде структурных формул и назовите по номенклатуре ИЮПАК продукты окисления веществ, перечисленных в задаче 10, аммиачным раствором оксида серебра.

12. Соединение A – бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Под действием фермента дрожжей из A образуется жидкость B и газ C. Вещество B реагирует с металлическим калием, выделяя газ D. Газ C реагирует с гидроксидом калия, образуя, в зависимости от условий, вещества E и F. Газ D реагирует с соединением A в присутствии катализатора, при этом получается вещество G. Приведите формулы веществ A – G и уравнения всех реакций.

13. Полученное из глюкозы вещество $C_3H_6O_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с гидроксидом натрия – $C_3H_5NaO_3$, с этанолом в присутствии серной кислоты – $C_5H_{10}O_3$. Приведите структурные формулы всех веществ и уравнения реакций.

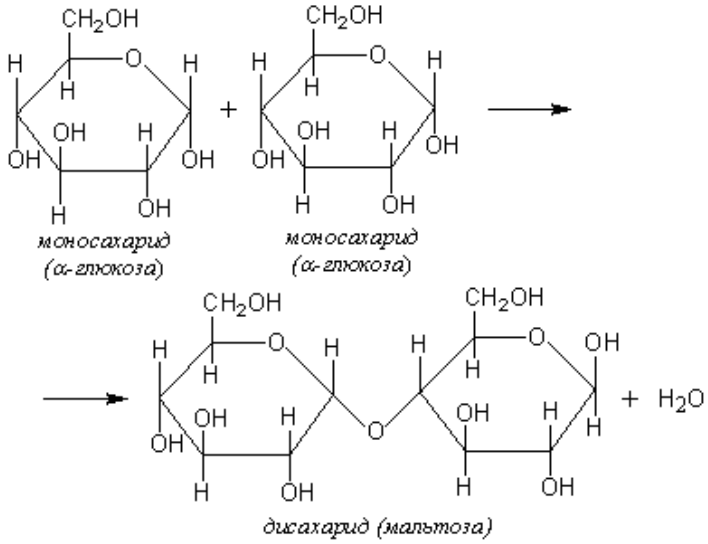
Лекция 28

Олиго- и полисахариды

Молекулы моносахаридов в определенных условиях способны взаимодействовать друг с другом. Подобно тому, как спирты образуют простые эфиры, остатки моносахаридов соединяются друг с другом через атом кислорода:

$$CH_3CH_2\text{-}OH + CH_3\text{-}OH \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

спирт *спирт* *простой эфир*



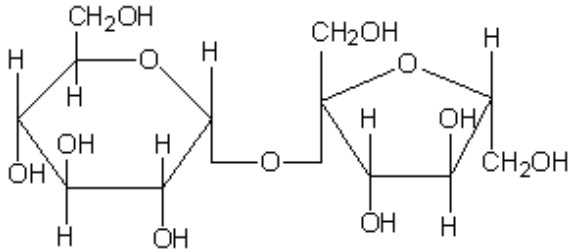
В приведенном примере для образования связи один из глюкозных остатков использовал гликозидный гидроксил, а второй – гидроксил при 4-м атоме углерода.

Если молекула углевода содержит два моносахаридных остатка, то такое вещество называют **дисахаридом**, три – трисахаридом и т.д. Общее название углеводов, молекулы которых включают несколько остатков моносахаридов – **олигосахариды**.

Обратите внимание на то, что при образовании молекулы дисахарида выделяется молекула воды. *Как вы думаете, сколько молекул воды получится при образовании одной молекулы пентасахарида?*

Наиболее распространены в природе дисахариды, среди которых самый известный – сахароза (обычный сахар). Сахароза состоит из остатков

α-D-глюкозы в форме шестичленного цикла и β-D-фруктозы в форме пятичленного цикла:



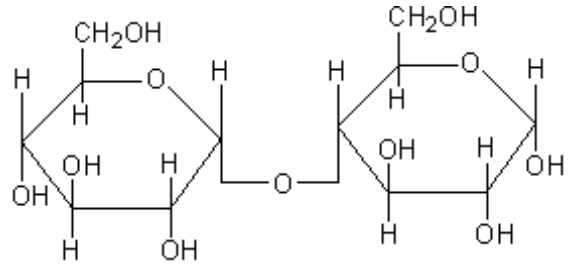
Конечно, связи между атомами углерода и кислорода не загибаются под прямым углом, а циклы углеводов не плоские. Мы пользуемся условным, хотя и удобным общепринятым написанием структурной формулы сахара.

Некоторые химические свойства олигосахаридов отличаются от свойств моносахаридов. Олигосахариды реагируют с водой – *гидролизуются* с образованием моносахаридов. Реакция идет при нагревании в кислой среде или при действии природных катализаторов – ферментов. Из сахарозы образуются молекулы глюкозы и фруктозы:

$$\underset{\textit{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\textit{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\textit{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Сахароза не проявляет реакций, характерных для альдегидных групп, например, не окисляется водно-аммиачным раствором оксида серебра. Поэтому сахарозу относят к **невосстанавливающим** сахарам. Ни один из циклов сахарозы не может раскрыться с образованием альдегидной группы (*попробуйте проанализировать, почему*).

Однако некоторые дисахариды вступают в подобные реакции. Примером такого дисахарида может служить мальтоза – углевод, который содержится в семенах хлебных злаков. Мальтоза состоит из двух остатков α-D-глюкозы:



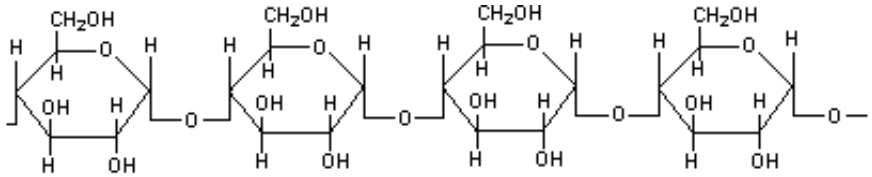
В водном растворе один из циклов мальтозы (*какой?*) способен раскрываться с образованием альдегидной группы. Мальтоза является **восстанавливающим** углеводом.

Полисахариды – это высокомолекулярные вещества, элементарное звено которых представляет собой остаток моносахарида. Мы познакомимся

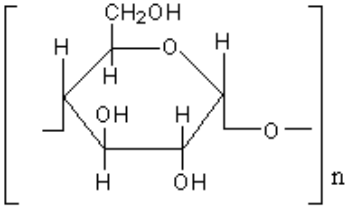
с двумя природными полисахаридами – целлюлозой и крахмалом. Оба вещества имеют одинаковый состав $(C_6H_{10}O_5)_n$, но различия в строении этих веществ приводят к сильному различию их свойств.

Крахмал – основной резервный полисахарид растений, он накапливается в виде зерен в семенах, луковицах, клубнях. Крахмалсодержащая пища – основной источник углеводов для организма человека.

Молекула крахмала состоит из остатков α-D-глюкозы. Связь C-O-C соединяет первый атом углерода одного остатка моносахарида с четвертым атомом углерода другого (ср. с мальтозой):

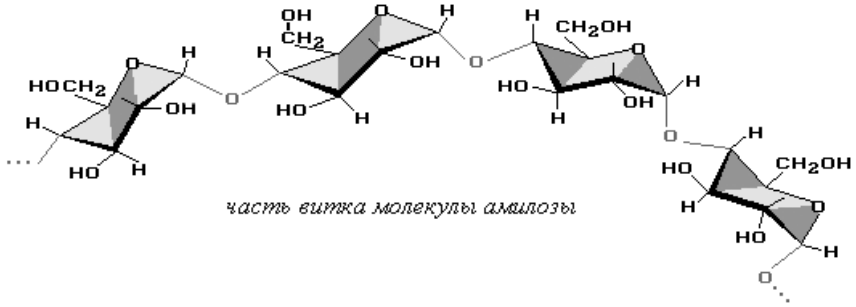


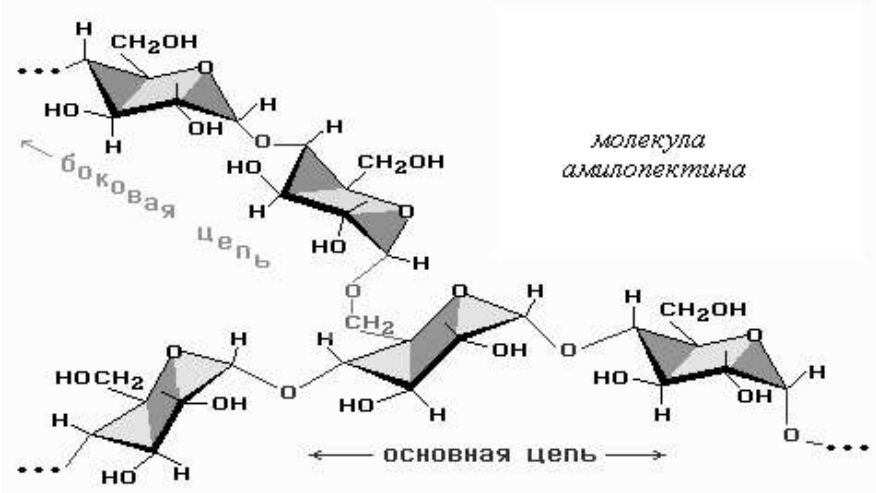
Мономерное звено крахмала можно представить следующим образом:



Греческое название крахмала – *амилон* – произошло от слова «*милон*» – жернов, т.е. крахмал – это мука, приготовленная без жернова. Природный крахмал существует в виде смеси двух полимеров, названия которых сохранили греческий корень – *амилозы и амилопектина.*

Молекула амилозы – неразветвленная, содержит от 1 до 3 тысяч остатков глюкозы и свернута в спираль. В молекуле амилопектина остатков глюкозы значительно больше, чем в молекуле амилозы. Они соединены не только через первый и четвертый, но также и через первый и шестой атомы углерода, и поэтому молекула амилопектина содержит много разветвлений.





В холодной воде крахмал нерастворим, а в горячей молекулы крахмала «набухают», во много раз увеличиваются в объеме, так как гидроксильные группы крахмала взаимодействуют с молекулами воды. Образуется вязкая жидкость – крахмальный клейстер.

Крахмал при кипячении его подкисленного водного раствора подвержен гидролизу с образованием моносахарида – α-D-глюкозы:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

Реакция протекает постепенно, с образованием промежуточных продуктов – *декстринов*. Эти углеводы содержат десятки (а не сотни и тысячи, как молекулы крахмала) остатков глюкозы. При более полном гидролизе образуется дисахарид мальтоза. Конечный продукт гидролиза крахмала – α-D-глюкоза.

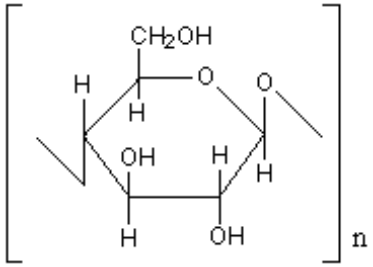
Крахмал гидролизуется под воздействием ферментов в организмах животных или человека. Благодаря этой реакции крахмал и является одним из важнейших пищевых веществ. Чтобы облегчить задачу переваривания крахмалсодержащей пищи для организма, ее подвергают тепловой обработке: варят, пекут, жарят и т.п. При этом молекулы крахмала набухают и частично гидролизуются. Хрустящая корочка хлеба и жареной картошки состоит из декстринов.

Если к крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то раствор окрасится в темно-синий цвет. Эта реакция применяется в анализе для обнаружения как иода, так и крахмала.

В организмах млекопитающих и человека углеводы запасаются в печени и скелетной мускулатуре в виде полисахарида *гликогена*. Строение гликогена подобно строению крахмала – его молекула также состоит из остат-

ков α-D-глюкозы. Однако у гликогена больше степень полимеризации, чем у крахмала, и молекула гликогена более разветвлена.

Целлюлоза, которую в биологии часто называют клетчаткой, содержится в древесине, хлопчатнике. Из практически чистой целлюлозы состоит аптечная вата. Молекула целлюлозы построена из остатков β-D-глюкозы, она не имеет разветвлений:



Степень полимеризации целлюлозы намного больше, чем крахмала. В одну молекулу целлюлозы входит от 1,5 до 12,5 тысяч остатков глюкозы. Благодаря вытянутой форме молекул целлюлоза, в отличие от белого порошка крахмала, представляет собой волокна.

При нагревании в кислой среде целлюлоза гидролизуется с образованием глюкозы. Гидролиз целлюлозы протекает в значительно более жестких условиях, чем гидролиз крахмала:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} nC_6H_{12}O_6.$$

Ферменты, гидролизующие крахмал, на целлюлозу не действуют, поэтому она не служит питательным веществом для человеческого организма. Но пищу, богатую клетчаткой (морковь, зелень), человеку есть необходимо. Проходя через кишечник, целлюлоза «очищает» его, поглощая с его стенок остатки от переваривания пищи.

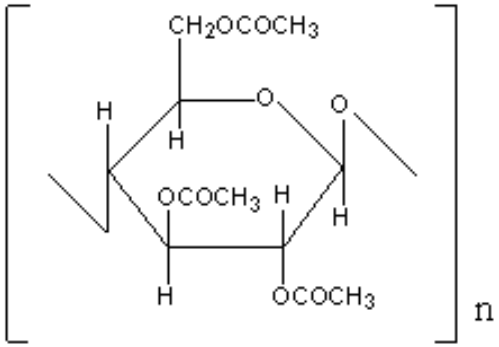
Нагревание целлюлозы без доступа воздуха – так называемая сухая перегонка – приводит к ее термическому разложению. В результате образуется древесный уголь и летучие органические вещества, такие как метанол, ацетон, уксусная кислота и др.

Применение целлюлозы очень разнообразно. Древесину с давних времен и до сих пор используют и как строительный материал, и как топливо. Из древесных опилок – отходов деревообрабатывающей промышленности – получают технический этанол. Благодаря волокнистому строению целлюлозы ее используют для производства бумаги и тканей. Из целлюлозы состоят хлопчатобумажные и льняные ткани.

Широко применяются сложные эфиры целлюлозы. Молекула целлюлозы содержит гидроксильные группы, поэтому она, как и все спирты, реагирует с органическими и неорганическими кислотами, образуя сложные эфиры. Сложные эфиры целлюлозы хорошо растворяются в органических рас-

творителях. Из таких эфиров изготавливают различные ткани, лаки, пленки и т.п. Продавливая вязкие растворы этих веществ через узкие отверстия, получают искусственные волокна.

Например, обрабатывая целлюлозу уксусным ангидридом, получают сложный эфир уксусной кислоты. Это – триацетат целлюлозы:

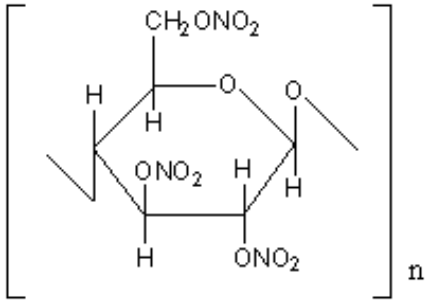


Ткань, изготовленная из волокон этого вещества, называется ацетатным шелком или ацетатом.

При взаимодействии целлюлозы со смесью концентрированных серной и азотной кислот образуется сложный эфир азотной кислоты – тринитрат целлюлозы или *пироксилин*:

$$\left[C_7H_6O_2(OH)_3 \right]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow \left[C_7H_6O_2(ONO_2)_3 \right]_n + 3nH_2O$$

Структурная формула мономерного звена тринитрата целлюлозы выглядит следующим образом:



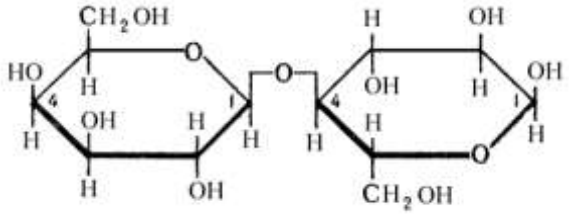
Ткани из тринитрата целлюлозы не производят, это вещество очень легко воспламеняется и сгорает без следа. По сравнению с обычным (черным) порохом, это вещество обладает в 3 раза большей взрывчатой силой, давая при этом намного меньше дыма. Пироксилин используют в качестве основы для так называемого бездымного пороха.

Домашнее задание к семинару

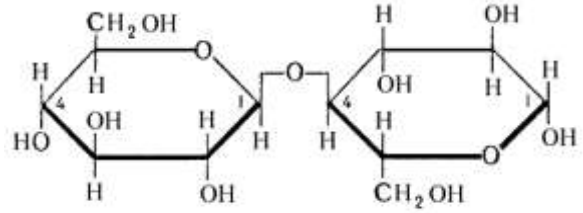
1. Сколько молекул воды получится при гидролизе одной молекулы а) мальтозы; б) пентасахарида?

2. Являются ли восстанавливающими дисахариды:

а) лактоза:



б) целлобиоза?



Если да, то какой именно цикл раскрывается с образованием альдегидной группы?

3. Составьте структурную формулу а) восстанавливающего; б) невосстанавливающего дисахарида, образованного остатками фруктозы.

4. Напишите уравнения реакций: а) гидролиза мальтозы; б) окисления мальтозы водно-аммиачным раствором оксида серебра; в) окисления мальтозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

5. Составьте структурную формулу продукта взаимодействия сахарозы с избытком уксусного ангидрида.

6. Как различить водные растворы: а) глюкозы и сахарозы; б) фруктозы и сахарозы?

7. В результате гидролиза 500 кг древесины, содержащей 54,2% целлюлозы, получили 140 кг глюкозы. Вычислите выход глюкозы в %.

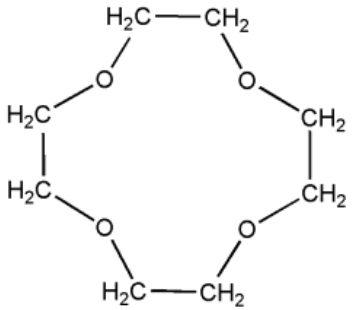
8. При гидролизе сахарозы образовалось 54 г смеси фруктозы и глюкозы. Вычислите массу исходной сахарозы.

9. Из чего можно получить больше этанола: из 1 кг глюкозы, из 1 кг сахарозы или из 1 кг крахмала?

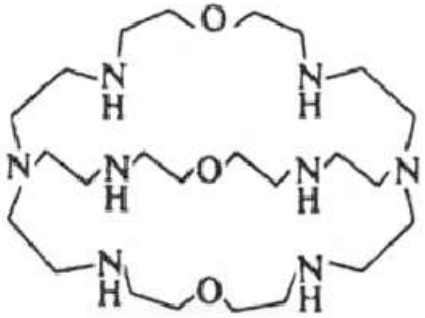
Гетероциклические азотсодержащие соединения

Гетероциклами называют циклические органические соединения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят и атомы других элементов – гетероатомы. Наибольшее значение имеют соединения, в которых в состав шести- и пятичленных колец входят атомы азота, кислорода или серы. Изученные нами циклические формы углеводов относятся к кислородсодержащим гетероциклам.

Гетероциклическими являются и другие важные природные вещества, ряд ценных лекарственных препаратов, красители и т.д. Синтетические гетероциклы – краун-эфиры и криптанды – используются как эффективные комплексообразователи:



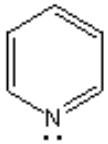
12-краун-4



представитель криптандов

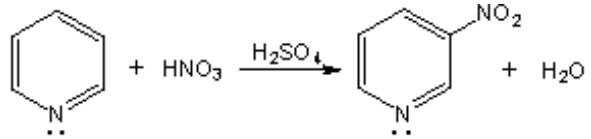
Мы лишь кратко познакомимся с некоторыми азотсодержащими гетероциклами.

Ненасыщенный шестичленный гетероцикл с одним атомом азота в кольце – *пиридин* – можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена атомом азота:

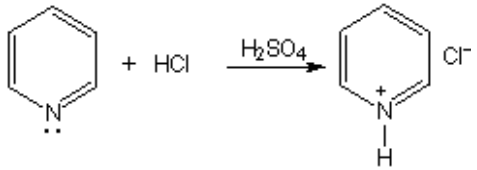


Шесть *p*-электронов двойных связей пиридина образуют единое π-электронное облако. Поэтому пиридин, подобно бензолу, проявляет ароматические свойства.

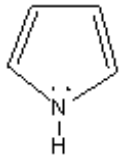
Пиридин устойчив к действию окислителей, для него нехарактерны реакции присоединения по двойным связям. Пиридин вступает в реакции электрофильного замещения, но в этих процессах он существенно менее реакционноспособен, чем бензол.



Неподеленная электронная пара азота не входит в π-электронное облако ароматической системы, поэтому атом азота пиридина, подобно азоту в молекулах аминов, способен присоединять ион водорода. Таким образом, пиридин проявляет основные свойства. Реагируя с кислотами, пиридин образует соли:



Ненасыщенный пятичленный азотсодержащий гетероцикл – *пиррол*, так же как и пиридин, проявляет ароматические свойства, однако характер образования π-электронного облака из шести электронов другой. По одному электрону в шестерку вносят четыре атома углерода, а еще два электрона – неподеленная электронная пара азота.



Электрофильное замещение у пиррола происходит по α-атому углерода (соседнему с азотом).

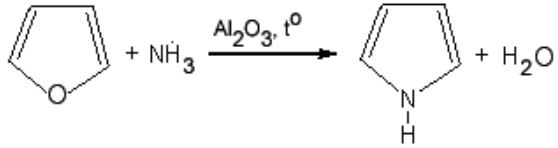
Неподеленная электронная пара пиррольного азота, вовлеченная в образование π-электронного облака, не может присоединять ион водорода. Поэтому пиррол лишен основных свойств. Напротив, за счет атома водорода, связанного с азотом, он способен проявлять свойства очень слабой кислоты, реагируя, например, с калием с образованием соли:

Пиридин и пиррол можно получить способом, аналогичным синтезу бензола тримеризацией ацетилена. Вместо одной молекулы ацетилена в случае пиридина участвует циановодород HC≡N, а в случае пиррола – аммиак NH_3. Смесь ацетилена и циановодорода или ацетилена и аммиака пропускается над активированным углем или некоторыми оксидами металлов (Cr_2O_3, Fe_2O_3):

$$2HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \xrightarrow{C_{акт}} C_5H_5N;$$

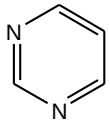
$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow{C_{акт}} C_4H_4NH + H_2.$$

Обычно пиридин и его гомологи выделяют из каменноугольной смолы. Пиррол также получают из других гетероциклов, например:

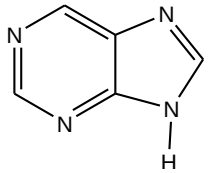


Пиридин и пиррол – бесцветные жидкости со специфическим запахом, чуть легче воды.

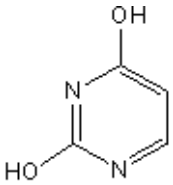
Гетероциклы, содержащие несколько атомов азота**,** входят в состав важнейших соединений живого организма – нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). На основе пиримидина и пурина построены пиримидиновые и пуриновые основания:



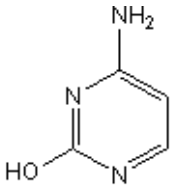
пиримидин



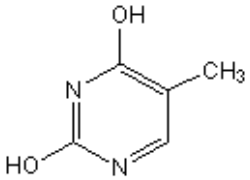
пурин



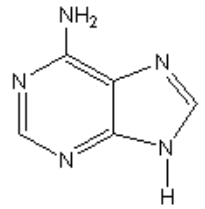
урацил



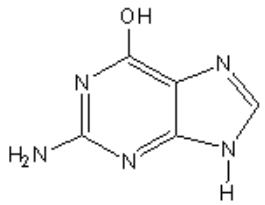
цитозин



тимин



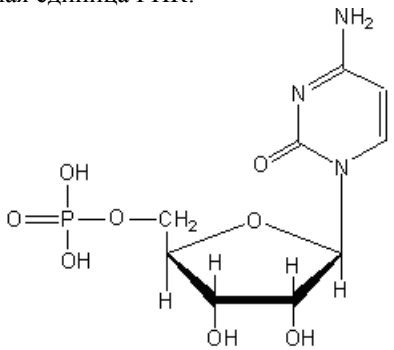
аденин



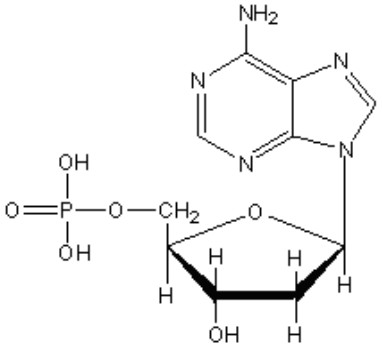
гуанин

Нуклеиновые кислоты – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК) – природные высокомолекулярные соединения, обеспечивающие хранение и передачу наследственной информации и синтез белков в живом организме. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, ортофосфорная кислота и углевод (рибоза в случае РНК и дезоксирибоза в случае ДНК).

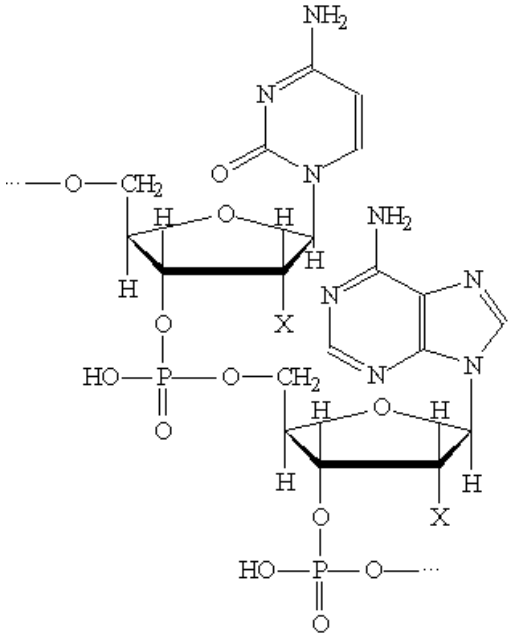
При частичном гидролизе нуклеиновых кислот выделяют смесь нуклеотидов, молекулы которых состоят из остатков фосфорной кислоты, углевода и азотистого основания. На основе рибозы построены рибонуклеотиды – основная структурная единица РНК:



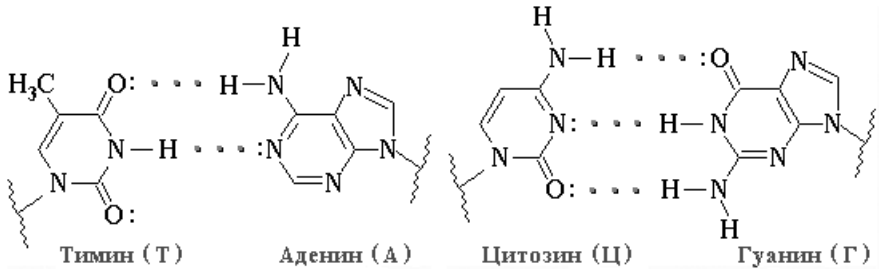
ДНК построена из дезоксирибонуклеотидов, например:



Нуклеотиды в молекулах ДНК и РНК соединены друг с другом за счет образования сложных эфиров фосфорной кислоты и гидроксильных групп при третьем и пятом атомах углерода углеводного остатка:



Молекула ДНК представляет собой двойную спираль, в которой цепочки двух полинуклеотидов закручены вокруг общей оси и связаны друг с другом за счет водородных связей между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Биологические функции ДНК определяются последовательностью нуклеотидов в молекуле. Важнейшее свойство ДНК – комплементарность, т.е. избирательность. Тимин образует водородные связи только с аденином, а цитозин – только с гуанином. Таким образом, последовательность нуклеотидов в одной спирали однозначно определяет их последовательность в спирали другой.

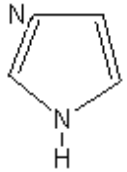


В молекуле ДНК закодирована вся генетическая информация каждого из нас. Так, последовательности из трех нуклеотидов (триплет или кодон) однозначно кодируют все 20 природных аминокислот. При участии ДНК синтезируются рибонуклеиновые кислоты, выполняющие различные функции в синтезе белка.

Домашнее задание к семинару

1. Сравните основные свойства и способность к электрофильному замещению а) пиридина и 2,6-диметилпиридина; б) пиридина и 3-нитропиридина; в) пиридина и пиримидина:

2. Сравните кислотные свойства а) пиррола и 2,5-диэтилпиррола; б) пиррола и 2-нитропиррола; в) пиррола и имидазола:

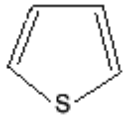


.

3. Напишите уравнение синтеза пиримидина способом, аналогичным синтезу бензола тримеризацией ацетилена. Какие побочные продукты могут быть получены в этой реакции?

4. Напишите структурные формулы всех изомеров, имеющих в своем составе а) пиридиновое кольцо и радикал метил; б) пиримидиновое кольцо и радикал *н*-пропил; в) пуриновую систему гетероциклов и радикал этил.

5. Напишите уравнение реакции получения тиофена



из пиррола способом, аналогичным получению пиррола из фурана (кислородсодержащего пятичленного гетероцикла).

6. Какой гетероцикл получится, если пропускать над нагретым оксидом алюминия смесь: а) ацетилена и паров воды; б) ацетилена и сероводорода?

7. Составьте структурную формулу нуклеотида аденозинмонофосфата (АМФ), если он состоит из остатка аденина, остатка фосфорной кислоты и остатка рибозы. Чем будут отличаться формулы аденозинтрифосфата (АТФ) и аденозиндифосфата (АДФ)?

Лекция 30

Органическая химия и лекарства

С древнейших времён люди боролись с болезнями, используя различные лекарственные средства, прежде всего, целебные растения. Арсенал лекарственных препаратов многократно увеличился за последние 200 лет, с тех пор, как химики научились сначала выделять из растений вещества, оказывающие целебное действие, а затем и синтезировать эти и другие органические соединения. Лекарственные свойства обнаруживались и у веществ, аналогов которых в природе нет. В настоящее время применяются тысячи лекарств как природного, так и синтетического происхождения. Благодаря новым лекарствам были побеждены многие инфекционные болезни, которые ещё в первой половине XIX в. были главной причиной смерти, стало возможным обезболивание при операциях, больные тяжёлыми хроническими болезнями получили возможность жить полноценной жизнью и т.д.

Конечно, прежде чем новое вещество станет лекарством, его необходимо всесторонне исследовать, изучить не только его лекарственное действие, но и возможные побочные эффекты. Науку о лекарственных веществах и их действии на организм называют фармакологией. Химики и фармакологи исследуют большое количество веществ, и лишь одно из нескольких тысяч может стать лекарством.

Фармакологи классифицируют лекарственные препараты по типу воздействия на организм. Существуют обезболивающие, противовоспалительные, дезинфицирующие, антимикробные и многие другие средства. Конечно, мы не в состоянии познакомить вас со всеми лекарствами, можем привести только несколько примеров.

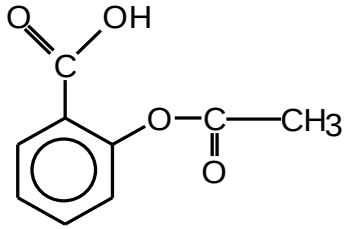
Дезинфицирующие средства – спиртовые растворы иода, красителя бриллиантового зелёного («зелёнка»), перекись водорода, «марганцовка» – должны всегда быть под рукой.

Аптечная перекись водорода (3%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2), попадая на открытую ранку, разлагается с образованием кислорода и воды (*почему она не разлагается в растворе?*). Это очень хороший антисептик. Обратите внимание, что пероксид водорода продаётся не только как 3%-ный раствор аптечной перекиси, но и в виде 30%-ного раствора под названием «пергидроль», который входит, например, в некоторые краски для волос. При неосторожном использовании пергидроля можно получить сильные ожоги.

«Марганцовку» – перманганат калия $KMnO_4$ – применяют для дезинфекции в виде очень разбавленного (розового) раствора. Это вещество не очень хорошо растворимо в воде, и при приготовлении растворов на дне мо-

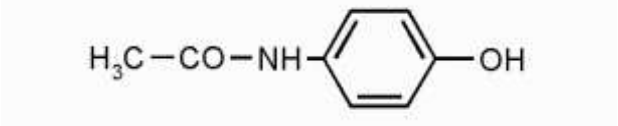
гут остаться нерастворившиеся кристаллики. Если такой кристаллик попадёт, например, на слизистую оболочку, он может вызвать ожоги. Поэтому раствор после приготовления следует аккуратно перелить в другую посуду.

Жаропонижающие и болеутоляющие средства, также как и дезинфицирующие, можно найти в каждой домашней аптечке. А среди них наиболее известна ацетилсалициловая кислота:



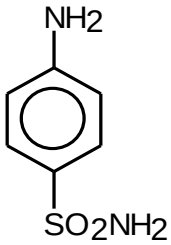
Это одно из первых синтетических лекарственных веществ, его точного аналога в природе нет. В фирме «Байер», где более 100 лет назад были изучены лечебные свойства этого соединения, новому лекарству дали название «аспирин». Ацетилсалициловая кислота – твёрдое малорастворимое в воде вещество, проявляющее кислотные свойства. Как у большинства лекарств, у нее есть побочные действия. Крупинка этого вещества, прилипая к стенкам желудка, может вызывать раздражение его слизистой оболочки, а у людей, страдающих желудочными заболеваниями, привести к обострению гастрита или язвы. Чтобы этого избежать, таблетку перед употреблением следует растолочь. В последнее время появились менее вредные для желудка растворимые в воде формы этого лекарственного препарата. Они растворяются с выделением углекислого газа.

Другое распространенное средство – *n*-гидроксиацетанилид (парацетамол):



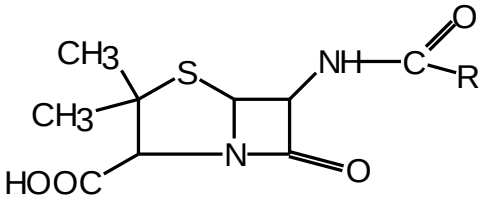
Это лекарство является основным действующим веществом многих обезболивающих и жаропонижающих веществ, в том числе и предназначенных для маленьких детей.

Антибактериальные средства (антибиотики) – в первую очередь, сульфаниламидные препараты – произвели настоящий переворот в жизни человечества. То, что сульфаниламид (см. структурную формулу ниже) способен излечить различные инфекционные заболевания, стало известно в 30-е гг. XX в. Интересно, что это вещество до открытия его лекарственных свойств производили тоннами и использовали, как промежуточный продукт при производстве красителей.



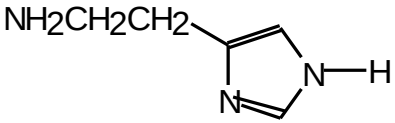
Благодаря препаратам на основе сульфаниламида перестали быть смертельными многие заболевания – скарлатина, воспаление лёгких, заражение крови и т. д. Сейчас в медицине используется более 30 препаратов – производных сульфаниламида: стрептоцид, норсульфазол, сульфодиметоксин и т.п.

Часто открытие лекарственного эффекта происходит случайно. Так были открыты природные антибиотики – вещества, которые производятся микроорганизмами и препятствуют росту других микроорганизмов. Британский учёный А. Флеминг оставил на долгое время чашечку с бактериальной культурой, и она заплесневела. К своему удивлению, Флеминг обнаружил, что бактерии вокруг плесневых грибов умерли. Флеминг выделил из плесени вещество, разрушающее клетки бактерий. Так был открыт первый антибиотик – пенициллин:



В настоящее время известно более 4000 антибиотиков, но на практике используется около 100.

Антигистаминные средства. Современный образ жизни, к сожалению, сопровождается увеличением числа некоторых заболеваний, в том числе аллергических. Аллергия – это чрезмерная чувствительность организма к специфическим внешним раздражителям – аллергенам. Одно из следствий действий аллергена на организм – повышенное содержание в крови гистамина:



Лечение аллергических заболеваний основано на подавлении действия гистамина, поэтому группа лекарств так и называется – антигистаминные препараты (тавегил, супрастин, кларитин и пр.). Часто врачи назначают эти препараты, чтобы предотвратить возможное аллергическое действие какого-либо другого лекарства, например, антибиотика. Важно учитывать, что многие антигистаминные средства вызывают сонливость.

Небольшая аптечка есть практически в каждом доме, обязательный набор лекарств должен присутствовать и в автомобиле. С лекарствами в своей жизни сталкивается каждый человек, поэтому очень важно знать, как грамотно с ними обращаться.

Принимая лекарственные препараты, обязательно нужно соблюдать дозировку, прописанную врачом или указанную в аннотации. Слишком низкая доза не окажет лечебного действия, а слишком высокая может привести к отравлению. Это относится и к тем средствам, которые традиционно считаются безопасными, например, к витаминам. Передозировка витамина А может вызвать даже смертельный исход.

Лекарства обязательно надо держать в месте, недоступном для маленьких детей.

Большинство лекарств, кроме основного действия, имеет побочное действие, т. е. влияет на другие органы и системы организма. Далеко не всегда это действие полезно. Поэтому надо принимать лекарство, только если это действительно необходимо. Чтобы купить некоторые лекарственные препараты, нужен рецепт врача. Многие лекарства продаются без рецепта, но тем не менее перед их приёмом также лучше посоветоваться с врачом. Это обязательно, если человек уже страдает каким-то заболеванием. Дело в том, что некоторые лекарственные средства противопоказано принимать людям с теми или иными заболеваниями, они могут вызвать осложнения.

Принимая лекарство впервые, нужно быть предельно осторожным, так как может проявиться аллергическая реакция – индивидуальная непереносимость препарата.

Обязательно перед приёмом лекарства прочитайте аннотацию к нему. Сочетание некоторых веществ в организме может вызывать неожиданные эффекты, в том числе приводить к отравлениям. Большинство лекарств плохо сочетается со спиртными напитками. Если сочетание данного лекарства с какими-то продуктами, согласно аннотации, нежелательно, исключите их на время лечения из своего рациона.

Оглавление

Лекция 25 .....
Аминокислоты 3
Лекция 26 .....
Пептиды и белки 10
Лекция 27 .....
Углеводы. Строение и свойства моносахаридов 16
Лекция 28 .....
Олиго- и полисахариды 23
Лекция 29 .....
Гетероциклические азотсодержащие соединения 30
Лекция 30 .....
Органическая химия и лекарства 36
Оглавление 40