

ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АРТЕМОВА Э.К., ДМИТРИЕВ Е.В.

**ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Рекомендовано

Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Российской Федерации по образованию в области физической культуры в качестве учебного пособия для образовательных учреждений высшего профессионального образования, осуществляющих образовательную деятельность по направлению 032100 – "Физическая культура".

2009 г.



УДК 577.1

ББК 28.072

***Рецензенты:***

Зав. каф. общей и неорганической химии Воронежской государственной технологической академии, проф., доктор хим. наук Нифталиев С.И.

Доц. каф. органической химии Воронежского государственного университета, канд. хим. наук, Почётный работник высшего профессионального образования Соловьёв А.С.

**Артёмов Э.К.**

Основы общей и биоорганической химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений физической культуры / Э.К.Артёмов, Е.В.Дмитриев. – 2009. – 253 с.

ISBN

Содержание "Пособия" полностью соответствует Федеральному Государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования по направлению 032100 "Физическая культура" и Программе дисциплины "Химия", рекомендованной экспертно-методическим советом РГУФКа (составители: проф. Волков Н.И., доц. Мелихова М.А., проф. Черемисинов В.Н.).

Содержание "Пособия" включает сведения о фундаментальных закономерностях химических явлений (общая химия) и характеристику основных классов неорганических и органических веществ по приблизительной схеме: элементарный состав, химическая природа (принадлежность к определённому классу), классификация и номенклатура, физические и химические свойства, биологические функции. Особое внимание уделено характеристике биогенных веществ, что позволяет рассматривать "Пособие" как вводный курс для изучения биохимии и других общепрофессиональных дисциплин. В "Пособие" включен словарь (гlossарий) терминов и определений, наиболее часто встречающихся в химии, с их толкованием.

"Пособие" предназначено для студентов институтов физической культуры. Может представлять интерес также для не химических специальностей высших и средних специальных учебных заведений и для всех, кто интересуется химией и биохимией.

Предисловие	7
Введение	9
<b>Часть I. Основы общей химии</b>	
<b>Глава I Основные понятия и законы химии</b>	
1.1. Химическая система и химические реакции	12
1.2. Основные положения атомно-молекулярного учения	14
1.3. Основные законы химии	15
1.4. Относительная атомная и молекулярная масса	16
1.5. Количество вещества. Молярная масса	17
<b>Глава II Строение атома.</b>	
<b>Периодичность химических свойств элементов</b>	
2.1. Строение атома	19
2.2. Электронная конфигурация атомов	21
2.3. Общие представления о радиоактивности	25
2.4. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И.Менделеева	26
2.5. Характеристика общих химических свойств элементов по группам Периодической системы. Биологические функции некоторых химиче- ских элементов	27
2.6. Валентность. Степень окисления. Окислительно- восстановительные реакции	45
2.7. Химические связи	47
<b>Глава III. Энергетика химических процессов</b>	
3.1. Основы химической термодинамики	52
3.2. Законы термодинамики	53
3.3. Энтропия. Направление химических реакций	55
<b>Глава IV. Кинетика химических реакций</b>	

4.1. Скорость химических реакций. Энергия активации	58
4.2. Зависимость скорости реакции от физических и химических факторов	59
4.3. Обратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье	61
4.4. Каталитические системы. Биологические катализаторы-ферменты	62
4.4.1. Общие свойства ферментов. Сходства и отличия от неорганических катализаторов	63
4.4.2. Состав и строение ферментов. Функциональные "центры"	67
4.4.3. Механизм действия ферментов. Изоферменты	68
4.4.4. Классификация и номенклатура ферментов	70
<b>Глава V. Дисперсные системы</b>	
5.1. Классификация дисперсных систем	70
5.2. Водно-дисперсные системы	75
5.2.1. Вода. Строение и свойства	75
5.2.2. Биологические функции воды	82
5.2.3. Растворы. Растворимость веществ. Концентрация растворов	83
5.2.4. Диффузия и осмос	87
5.2.5. Электролитическая диссоциация. Электролиты	90
5.2.6. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель (pH). Буферные системы	92
5.2.7. Коллоидные системы	97
<b>Глава VI. Электрохимические системы</b>	107
<b>Глава VII. Химия неорганических соединений</b>	
7.1. Классификация неорганических соединений по составу. Гидриды. Оксиды	112
7.2. Классификация неорганических соединений на основе электролитической диссоциации	116
7.2.1. Кислоты	117
7.2.2. Основания	119

7.2.3. Соли	122
-------------	-----

## Часть II. Основы биоорганической химии

### Глава VIII. Углерод – основа органических соединений

8.1. Теория химического строения органических веществ	127
8.2. Классификация органических соединений	132
8.3. Углеводороды	135
8.4. Производные углеводородов	141
8.4.1. Спирты	141
8.4.2. Альдегиды. Кетоны	143
8.4.3. Карбоновые кислоты	145
8.4.4. Гетероциклические соединения	150

### Глава IX. Аминокислоты. Белки

9.1. Аминокислоты. Общая характеристика	153
9.2. Классификация аминокислот	157
9.3. Физико-химические свойства аминокислот	158
9.4. Биогенные олигопептиды	161
9.5. Белки. Состав. Классификация	161
9.6. Структура белковой молекулы	163
9.7. Физико-химические свойства белков	169
9.8. Биологические функции и биологическая ценность белков	172

### Глава X. Углеводы

10.1. Углеводы. Общая характеристика. Классификация	175
10.2. Моносахариды. Состав, строение. Физико-химические свойства	175
10.3. Углеводы – полимеры	185
10.3.1. Олигосахариды	185
10.3.2. Полисахариды (гликаны)	190
10.4. Биологические функции углеводов	196

### Глава XI. Липиды

11.1. Общая характеристика. Классификация по составу	198
11.2. Характеристика отдельных групп липидов	198

11.2.1. Однокомпонентные липиды	198
11.2.2. Многокомпонентные липиды	204
11.3. Биологические функции липидов	211
<b>Глава XII. Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты</b>	
12.1. Состав, строение, функции нуклеотидов	213
12.2. Состав, макроструктура, функции нуклеиновых кислот	220
Приложение. Глоссарий основных терминов и понятий общей химии	227
Список использованной литературы	252

## **Предисловие**

Студенты, обучающиеся по направлению 032100 "Физическая культура" получают химическое образование в двух учебных дисциплинах: химия (блок естественнонаучных дисциплин) и биохимия (блок общепрофессиональных дисциплин).

Государственный образовательный стандарт подготовки специалистов в области физической культуры и спорта (032101 и 032102) определяет содержание дисциплины химия в следующих дидактических единицах:

Химические системы: растворы, дисперсные системы, электрохимические системы, катализаторы и каталитические системы, полимеры и олигомеры; химическая термодинамика и кинетика: энергетика химических процессов, химическое и фазовое равновесие, скорость реакции и методы её регулирования, колебательные реакции, реакционная способность веществ: химия и периодическая система элементов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ, химическая связь, комплементарность; химическая идентификация; качественный и количественный анализ, аналитический сигнал, химический, физико-химический и физический анализ. Химический практикум.

Согласно Проекту государственного образовательного стандарта по обучению бакалавров в области физической культуры (032100(68), "... в результате изучения базовой части естественнонаучного цикла обучающийся должен знать в области химии:

- строение атомов и молекул, типы химических связей;
- растворы и взвеси;
- химические реакции и факторы, определяющие их скорость;
- органические вещества их биологическую роль."

Очевидно, что требования нового ГОС раскрываются выше приведёнными дидактическими единицами и решают те же задачи обучения в области химии.

Из приведённых требований следует, что одна из задач курса химии в институте физической культуры – закрепление и углубление знаний об общих зако-

номерностях явлений, происходящих в химических системах. В предлагаемом "Пособии" этой цели служит содержание I части: "Основы общей химии".

Курс химии в ИФК предшествует изучению общей биохимии и биохимии физических упражнений и составляет модуль с этими отраслями знаний. Основываясь на этом, авторы посвящают II часть "Пособия" изучению химического состава, структуры, физико-химических свойств, классификации, методов химической идентификации органических веществ биологической природы. Во взаимосвязи со строением и химической активностью рассматриваются биологические функции биогенных веществ.

"Пособие" составлено на основе накопленного авторами многолетнего опыта преподавания химии и биохимии в ИФК. При написании авторы ставили перед собой цель изложить материал так, чтобы студенты могли овладеть химической терминологией и освоить общие концепции химии. Последнее должно помочь осмыслить свойства тех веществ и те химические явления, которые лежат в основе существования и развития другой формы движения материи - биологической.

Авторы выражают глубокую благодарность зав. каф. общей и неорганической химии ВГТА, проф., д.х.н. Нифталиеву С.И. и доц. каф. органической химии ВГУ, доц., к.х.н. Соловьёву А.С. за труд по рецензированию данной книги и ценные замечания, руководству ВГИФК в лице ректора, проф. Сысоева В.И. за поддержку и помощь в работе, сотруднице кафедры МБД Зотовой Е.А. за терпение и большой вклад в техническое исполнение и оформление работы.

Авторы будут признательны читателям за отзывы и критические замечания к изданию.

## Введение

Определения химии, встречающиеся в многочисленных учебниках, словарях и энциклопедиях, в большинстве случаев сходны и сводятся к тому, что **химия – это наука о веществах и их превращениях.**

К задачам химии относится:

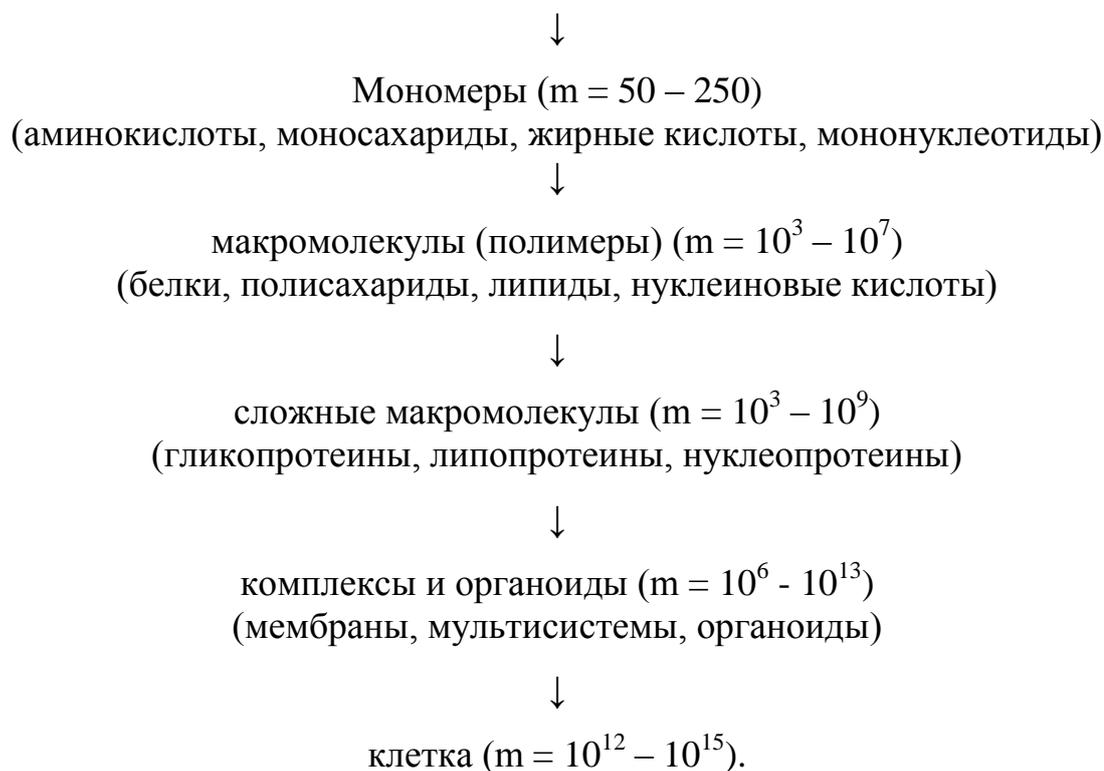
- изучение многообразия химических веществ, их описание и систематика; отсюда следует и интерпретация множества всевозможных веществ, т.е. выяснение причин, по которым существуют именно наблюдаемые, а не какие-либо другие вещества;
- интерес представляют способы получения (синтез) и идентификации (анализ) химических веществ. Ещё недавно большинство химиков были заняты именно этим; и ныне анализ и синтез составляют весомую долю химических исследований;
- главная же часть современной химии, как и химии прошлых веков, – это исследование зависимости свойств вещества от его химического состава и строения.

Химическая форма движения материи лежит в основе развития других форм, в частности, биологической формы движения материи (т.е. живой природы).

Эволюция **веществ** привела к образованию **систем** и **процессов**, в них происходящих. Простейший носитель биологической формы движения материи – клетка. Химические реакции, протекающие в неживых системах, основаны на систематических столкновениях молекул атомов или ионов, беспорядочно распределённых в пространстве. В отличие от неживых систем, в клетке реагируют молекулы, пространственно закреплённые на матрице.

Структурную организацию живой клетки можно представить в виде следующей схемы ( $m$  – молекулярная масса в дальтонах,  $d$ ):

неорганические вещества ( $m = 16 - 44$ )  
( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $O_2$  и т.п.)



С точки зрения представлений о переходе неживой материи в живую, рубежом стало появление информационных макромолекул – белков и нуклеиновых кислот.

Эволюция макромолекулярных и надмолекулярных структур привела к появлению биологических функций. Переход от простых биомолекул к сложным биологическим структурам основывается на физико-химических принципах самоорганизации. В основе самоорганизации лежат химические взаимодействия между молекулами, входящими в состав живой материи, а также спонтанная самоорганизация макромолекул. Ковалентные связи обеспечивают всё многообразие простых мономеров и макромолекул. Укладка макромолекул в пространстве и организация надмолекулярных структур осуществляется с помощью водородных, ионных, ван-дер-ваальсовых связей. Если ковалентные связи обуславливают прочность и устойчивость биомолекул, то слабые – обеспечивают лабильность, динамичность биологических структур.

Являясь результатом эволюции химической формы материи, жизнь подчиняется тем же фундаментальным законам, которые изучены на химических системах. Если вернуться к задачам химии, то они полностью актуальны и в изуче-

нии биомолекул, т.е. являются задачами той части биологической химии, которая называется статической биохимией.

Содержание и структура настоящего "Пособия" обусловлены той целью, которой служит преподавание химии в институте физической культуры.

Цель – дать студентам знания о свойствах, функциях природных веществ и общих закономерностях, которым подчиняются физико-химические процессы, происходящие в неживой и живой природе. Знание общей химии – основа для изучения биологической химии; в биологической химии наиболее чётко прослеживается как общность, так и специфичность химических превращений в неорганическом и органическом (биологическом) мире. Курс химии построен так, чтобы между ним и биохимией была прямая преемственность. Так, особое внимание уделяется изучению химических свойств органических и минеральных веществ, составляющих клетки организма человека, а их обмен и механизмы его регуляции изучаются в разделе динамической биохимии. Акцент в изучении химических явлений делается на законах, которые действуют и в живой природе.

В конечном итоге, обосновывая на примере химических закономерностей общность человека с природой, мы находим связь химии с биологией, экологией, медициной, физикой и другими дисциплинами естественно-научного и общепрофессионального профиля.

# ЧАСТЬ I

## ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

---

### ГЛАВА I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

---

#### 1.1. Химическая система и химические реакции

---

**Химическая система** - вещество или смесь веществ, заключенных в определенном объеме. Если система представляет собой единое по составу и внутренней структуре скопление частиц, между которыми нет границы раздела, она называется *гомогенной*. Система, имеющая границу раздела между частицами, называется *гетерогенной*.

**Вещество** – особый вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными свойствами, имеющий массу и объем.

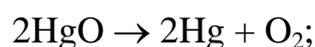
**Химическое явление** или **химическая реакция** - такое явление, при котором одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами. В химических реакциях, в отличие от физических (ядерных), не происходит превращения атомов одних элементов в другие. Таким образом, атом остаётся химически неделимой частицей.

#### Классификация химических реакций

Классификация химических реакций может быть основана на разных признаках.

1. По признаку изменения состава и количества реагирующих веществ различают реакции:

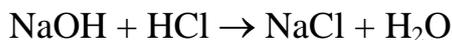
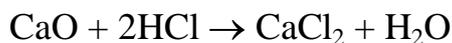
а) **разложения**: из одного вещества образуются два или несколько других



б) **соединения**: из двух или нескольких веществ образуется одно

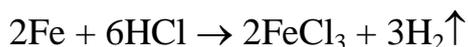


в) **обмена**: реагирующие вещества обмениваются составными частями



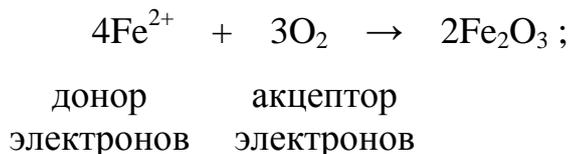
(реакция нейтрализации – частный случай реакции обмена);

г) **замещения**: протекают с участием простого и сложного вещества



2. По признаку изменения или постоянства степени окисления атомов реагирующих веществ различают реакции:

а) **окислительно-восстановительные**. Изменение степени окисления атомов обусловлено переходом электронов от одних атомов к другим. Доноры, отдающие электрон, называются восстановителями; акцепторы, принимающие электроны, называются окислителями.



б) **обменные реакции** (см. 1.в).

3. По признаку изменения потенциальной энергии в системе реакции классифицируются на:

а) **эндотермические** или эндэргонические (от греч. *endon* – внутри; *эргон* – работа) – реакции, идущие с потреблением энергии;

б) **экзотермические** или экзэргонические (от греч. *exo* – вне) – реакции, идущие с выделением энергии.

Выделенная или поглощённая в реакциях теплота называется "*тепловым эффектом*" реакции.

4. По признаку обратимости реакции подразделяются на:

а) **обратимые** – реакции, идущие до достижения состояния равновесия;

б) **необратимые** – реакции, идущие до полного исчерпания реагирующих веществ;

Приведённая классификация относительна, т.к. разные виды реакций могут сочетаться. Например:

Реакции, идущие без изменения степени окисления.	Реакции окислительно-восстановительные.
1) Реакции присоединения:	
$K_2O + SO_3 \rightarrow K_2SO_4$	$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$
2) Реакции разложения:	
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \uparrow$	$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2 \uparrow$
3) Реакции обмена:	
$CuSO_4 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2 + K_2SO_4$	$2Fe + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2 \uparrow$

---

## 1.2. Основные положения атомно-молекулярного учения

---

Большой вклад в развитие атомно-молекулярного учения внесли русские и зарубежные учёные: М.В. Ломоносов, Ж. Пруст, Д. Дальтон, А. Авогадро, С. Канницаро, Й. Берцелиус, Д.И. Менделеев, А.М. Бутлеров. Как научная теория, атомно-молекулярное учение утвердилось в середине девятнадцатого века и в настоящее время включает четыре положения.

### 1. Все вещества состоят из атомов, молекул или ионов.

**Атом** (от греч. *atomos* – неделимый) – наименьшая, химически неделимая электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Свойства атомов зависят от их строения. Определённый вид атомов с одинаковым зарядом ядра и, следовательно, с одинаковыми свойствами называется **химическим элементом**. Свойства элемента зависят от свойств его атомов.

**Молекула** – наименьшая электронейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и состоящая из соединённых между со-

бой атомов. Свойства молекул зависят от свойств составляющих их атомов и строения.

**Ион** – электрически заряженная частица, которая образуется при отдаче или приобретении электронов атомом или молекулой.

## 2. Все вещества подразделяются на простые и сложные.

**Простые вещества** - такие, молекула которых состоит из атомов одного и того же элемента ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $J_2$ , Fe, Cu и др.).

**Сложные вещества** – такие, молекула которых состоит из атомов разных элементов ( $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_{12}O_6$  и др.).

Некоторые химические элементы образуют несколько простых веществ. Это явление называется **аллотропией** (от греч. *allos* – другой и *tropos* – поворот, свойство). Например, кислород имеет 2 аллотропные формы:  $O_2$  (молекулярный кислород) и  $O_3$  (озон), углерод существует в виде графита, алмаза (отличаются строением кристаллической решетки); карбина (имеет линейную структуру), и ещё нескольких форм, называемых углеродными материалами (уголь, кокс и др.).

## 3. Все атомы и молекулы находятся в непрерывном движении, постоянно притягиваясь и отталкиваясь.

## 4. Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же атомов. Атом – химически неделимая частица.

---

### 1.3. Основные законы химии

---

1. **Закон сохранения массы вещества** (М.В. Ломоносов, 1748; А.-Л. Лавуазье, 1789): масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.

2. **Закон постоянства состава** (Ж.-Л. Пруст, 1799): любое химически чистое вещество имеет постоянный состав, независимо от места его нахождения и способа получения.

С развитием химии выяснилось, что этот закон не является всеобщим, т.к. многие кристаллические вещества немолекулярного строения имеют разный количественный состав, в зависимости от способа получения. Их называют *бертоллидами*. Много соединений переменного состава образуют металлы с кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом.

В отличие от бертоллидов, существуют вещества, действительно имеющие постоянный состав, независящий от способа получения. Такие вещества молекулярного строения называются *дальтонидами* ( $H_2O$ ;  $H_2SO_4$ ;  $SO_2$ ;  $HCl$  и др.).

3. **Закон эквивалентов** (В. Рихтер, 1792): вещества реагируют между собой в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам. **Эквивалент** – такое количество вещества, которое без остатка соединяется с одним молем атомов водорода или замещает его в соединениях. Масса эквивалента, выраженная в граммах, называется его *эквивалентной массой*.

4. **Закон Авогадро** (А. Авогадро, 1811, С. Канницаро, 1858): в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул. Следствия закона Авогадро:

- а) при одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объёмы;
- б) при нормальных условиях ( $T = 273,15K$  или  $0^\circ C$ , давление  $P = 1 \text{ атм.}$ , или  $P = 760 \text{ мм.рт.ст.}$ ) 1 моль любого газа занимает объём 22,4 л.

5. **Закон кратных отношений** (Д. Дальтон, 1803): если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходятся такие количества другого элемента, которые относятся между собой, как небольшие целые числа.

---

#### 1.4. Относительная атомная и молекулярная масса

---

Абсолютная масса атомов и молекул чрезвычайно мала. Например, абсолютная атомная масса ( $M_{\text{абс}}$ ) углерода ( $^{12}C$ ) =  $1993 \cdot 10^{-26}$  г; кислорода ( $O$ ) =  $2660 \cdot 10^{-26}$  г; водорода ( $H$ ) =  $166 \cdot 10^{-26}$  г. При проведении практических расчё-

тов в химии используют не абсолютные значения масс, а относительные величины: **относительную атомную массу ( $A_r$ )** и **относительную молекулярную массу ( $M_r$ )** (r – от лат. *relativus* – относительный).

В качестве единицы атомных масс выбрана углеродная единица (у.е.) или атомная единица массы (а.е.м.). А.е.м. составляет 1/12 абсолютной атомной массы углерода  $^{12}\text{C}$ .

$$\text{а.е.м.} = \frac{M_{\text{абс}}^{12}\text{C}}{12} = \frac{1993 \cdot 10^{-26} \text{Г}}{12} = 167 \cdot 10^{-26} \text{Г}$$

**Относительная атомная масса** – это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса атома конкретного элемента больше а.е.м. Например:

$$A_{r\text{водорода}} = \frac{166 \cdot 10^{-26} \text{Г}}{\text{а.е.м.}} = \frac{166 \cdot 10^{-26} \text{Г}}{167 \cdot 10^{-26} \text{Г}} \approx 1$$
$$A_{r\text{кислорода}} = \frac{2660 \cdot 10^{-26} \text{Г}}{\text{а.е.м.}} = \frac{2660 \cdot 10^{-26} \text{Г}}{167 \cdot 10^{-26} \text{Г}} \approx 16$$

Почти каждый химический элемент имеет в природе атомы с различной массой, которые называются **изотопами** данного элемента. Величина  $A_r$  химического элемента, приведённая в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, равна среднему арифметическому относительных масс атомов отдельных изотопов.

**Относительная молекулярная масса** – это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса молекулы вещества больше а.е.м. Молекулярная масса вещества равна сумме атомных масс всех элементов, входящих в состав молекулы. Относительная молекулярная масса складывается из относительных атомных масс. Например:

$$M_r \text{ воды} = 2 \cdot A_r \text{ водорода} + A_r \text{ кислорода} = 2 + 16 = 18$$

---

## 1.5. Количество вещества. Молярная масса

---

В соответствии с Международной системой единиц (СИ), единицей измерения количества вещества служит "Моль".

**Моль** – количество вещества, которое содержит столько же структурных единиц (т.е. атомов, молекул, ионов или электронов), сколько содержится атомов в 12 граммах изотопа углерода –  $^{12}\text{C}$ .

Число атомов в 12 г углерода  $^{12}\text{C}$  легко рассчитать:

$$\frac{12\text{г}}{M_{\text{абс}}\ ^{12}\text{C}} = \frac{12\text{г}}{1993 \cdot 10^{-26}\text{г}} \approx 6,02 \cdot 10^{23}$$

Это число называется **постоянной Авогадро** ( $N_A$ ). Тогда определение "Моль" звучит так: **Моль** – это количество вещества, содержащее  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, атомов или др. частиц.

Понятие "Моль" применимо к любым частицам. Так 1 Моль атомного кислорода содержит в себе  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода; 1 Моль молекулярного кислорода – это  $N_A$  молекул  $\text{O}_2$ , в состав которых входят  $2N_A$  атомов кислорода, т.е. 2 моль атомного кислорода.

Если известно число структурных единиц ( $N$ ) вещества, то количество ( $n$ ) этого вещества в молях можно вычислить по формуле:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1.1.)$$

Для разобранный выше примера:  $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода составляют 1 Моль молекулярного кислорода или 2 Моля атомного кислорода.

Отношение массы вещества ( $m$ ) к его количеству ( $n$ ) называется **молярной массой** этого вещества и обозначается г/Моль или кг/Моль (СИ):

$$M = \frac{m}{n} \quad (1.2.)$$

Молярная масса вещества, таким образом, это масса одного моля, т.е. масса  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц данного вещества. Молярная масса вещества в граммах численно равна его  $A_r$  или  $M_r$ .

## ГЛАВА II. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

---

### 2.1. Строение атома

---

Химики XIX в. не в состоянии были ответить на вопрос, в чём сущность различий между атомами разных элементов. Лишь в период 1897-1911 г.г. удалось установить, что сами атомы состоят из более мелких частиц. Частицы, из которых состоят атомы – это **электроны** и атомные **ядра**. Электроны и атомные ядра несут электрические заряды, которые в значительной степени обуславливают свойства самих частиц и строение атомов.

**Электрон** ( $e$ ) представляет собой частицу с отрицательным зарядом величиной  $1,602 \cdot 10^{-19}$  кулон (Кл); масса электрона равна  $0,9108 \cdot 10^{-30}$  кг, что составляет  $1/1837$  массы атома водорода, т.е. чрезвычайно мала. В 1925 г. было установлено, что электрон вращается вокруг собственной оси и что он имеет собственный момент количества движения – **спин** (от англ. *spin* – вращение).

Величина спина одинакова для всех электронов, но ориентация оси может меняться. По отношению к определённому направлению, такому, например, как направление магнитного поля Земли, свободный  $e$  может ориентироваться только в одном из двух направлений: он должен быть ориентирован параллельно данному полю или антипараллельно (иметь противоположную ориентацию).

**Атомное ядро** имеет размеры значительно меньше, чем сам атом (в 10-100 тысяч раз). Однако в ядре сосредоточена почти вся масса атома.

В 1932 г советскими учёными Д.Д. Иваненко и Е.Н. Гапоном была предложена протонно-нейтронная теория строения ядра. В соответствии с этой теорией ядро атома состоит из элементарных частиц: протонов и нейтронов. Их называют нуклонами (от греч. *Nukleus* – ядро).

**Протон** – простейшее атомное ядро. Это – ядро наиболее распространённого вида атома водорода, самого лёгкого из всех атомов. Заряд протона точно ра-

вен заряду электрона, но противоположен по знаку (+). Масса протона =  $1,672 \cdot 10^{-27}$  кг, или  $167 \cdot 10^{-26}$  г или 1 а.е.м.

**Нейтрон** – незаряженная ядерная частица, имеющая массу, равную массе протона.

В химии принято пользоваться *единицей атомной массы* или *дальтоном* (*d*), приблизительно равным массе протона или массе нейтрона.

Число протонов в ядре (*Z*) определяет положительный заряд ядра. Этот заряд в относительных единицах равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И.Менделеева.

Относительная масса ядра атома ( $A_r$ ) складывается из массы протонов, которая также равна *Z* и массы нейтронов, которая в относительных единицах равна числу нейтронов (*N*):

$$A_r = Z + N \quad (2.1)$$

Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется *массовым числом атома (ядра)*.

**Изотопы** (от греч. *isos* – такой же, *topos* – место, имеется в виду место в периодической таблице элементов) – это разновидности атомов с одинаковым зарядом ядра (т.е. одинаковым количеством протонов) но с различной массой. Изотопы – это атомы одного и того же элемента, они отличаются числом нейтронов в ядре. Водород, например, имеет 3 изотопа: протий (в ядре 1 протон), дейтерий (1 протон + 1 нейтрон), тритий (1 протон + 2 нейтрона). Все известные элементы имеют два или более изотопов. Из всех элементов наибольшее число изотопов (10) имеет олово. Химические свойства всех изотопов любого элемента в основном одинаковы. Эти свойства определяются атомным номером ядра, т.е. числом электронов, а не его массой.

Слово **нуклид** используют для обозначения вещества, состоящего из атомов, ядра которых имеют одинаковый атомный номер *Z* но разное массовое число *A*. Нуклиды одного и того же элемента являются изотопами.

Важнейшим свойством любых частиц вещества являются масса и энергия. Они взаимосвязаны. В действительности масса атомного ядра несколько меньше

суммы масс протонов и нейтронов. Эта разница называется **дефектом массы** и преобразуется в энергию связи ядра: так обозначают энергию, которую необходимо затратить, чтобы разделить ядро на отдельные частицы. Прочность этой связи настолько велика, что в химических реакциях не происходит изменения атомных ядер, а преобразования затрагивают только электронные оболочки атомов.

---

## 2.2. Электронная конфигурация атомов

---

В 1911 г. выдающийся английский физик Э. Резерфорд предложил планетарную модель строения атома, развитую затем в работах Н. Бора и других учёных. Согласно этой модели электроны вращаются вокруг ядра по стационарным круговым орбитам, подобно вращению планет вокруг Солнца. Однако дальнейшие эксперименты показали, что свойства электронов и других микрочастиц не могут быть описаны на основе представлений классической механики. Микрочастицы подчиняются законам квантовой механики, которая стала основой для создания современной модели атома. Одно из положений квантовой механики заключается в том, что электроны и другие микрочастицы имеют **двойственную природу**: с одной стороны, они проявляют свойства частиц (имеют массу и заряд), с другой стороны, при движении они обладают свойствами электромагнитной волны.

Квантовая механика отрицает наличие определённых орбит у микрочастиц. Для движущихся электронов невозможно определить точное месторасположение. Они находятся в пространстве вблизи атомного ядра. Можно лишь определить **вероятность** нахождения электрона в различных частях пространства.

Пространство вблизи ядра, в котором вероятность нахождения электрона наивысшая, называется **атомной орбиталью** (АО). Это пространство представляет собой объёмную геометрическую фигуру.

Чтобы полностью описать орбиталь, надо указать:

- **номер энергетического уровня орбитали**:  $n$  (главное квантовое число); электроны в атомах обладают неодинаковой энергией и в соответствии со сво-

ей энергией располагаются на различных расстояниях от ядра, образуя электронные слои или энергетические уровни. Их обозначают числом  $n$ , которое может принимать целые значения от 1 до  $\infty$  или иметь буквенные обозначения: уровень 1 ( $n=1$ ) или слой  $K$ , уровень 2 ( $n=2$ ) или слой  $L$ , уровень 3 ( $n=3$ ) или слой  $M$  и т.д. Исторически чисто случайно для обозначения электронных оболочек была принята алфавитная последовательность букв, начинающаяся не с  $A$ , а с  $K$ . Наименьшее значение  $n$  ( $n=1$ ) отвечает энергетическому уровню с самой низкой энергией. Все орбитали  $n$ -го уровня обладают более высокой энергией, чем орбитали  $(n-1)$ -го уровня;

- **тип орбитали**, обозначаемый буквами  $s, p, d, f$  и т.д. который связан с геометрической формой граничных поверхностей орбиталей; форма характеризуется **орбитальным квантовым числом ( $l$ )**, которое зависит от главного квантового числа и принимает значения:  $l_0(s - AO), l_1(p - AO), l_2(d - AO), l_3(f - AO)$  и т.д. вплоть до значения  $l_{max} = n-1$ ;  $s$ -орбитали имеют сферическую форму,  $p$ -орбиталь – форму гантели,  $d$  и  $f$  – имеют сложную форму (рис. 2.1.). В пределах одного слоя электроны с одинаковыми значениями  $l$  образуют **подуровни** (или подслои), обозначаемые соответствующими буквами;
- **пространственную ориентацию**, различающую между собой орбитали одного типа; например,  $p$ -орбитали подразделяются на  $p_x, p_y$  и  $p_z$ , ориентированные вдоль соответствующих осей ординат (рис. 2.1.). Расположение орбитали в пространстве определяет **магнитное квантовое число ( $m$ )**. Его значение зависит от  $l$ :  $m$  может принимать целые значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0. Если  $l = 0, m = 0$ , т.е.  $s$ -орбитали имеют только одно расположение в пространстве. Для  $l = 1$  существуют три значения магнитного квантового числа:  $-1, 0$  и  $+1$ . Им соответствуют 3 взаимно-перпендикулярные  $p$ -орбитали. Оси симметрии  $p$ -орбиталей расположены вдоль осей координат  $x, y$  и  $z$  ( $p_x, p_y$  и  $p_z$ -орбитали). Таким образом, в пределах одного энергетического уровня может быть одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали.  $D$ -орбиталям ( $l = 2$ ) соответствует пять значений  $m$  ( $-2, -1, 0, +1, +2$ ), а  $f$ -орбиталям – семь значений ( $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ ), поэтому в пределах энергетического уровня может быть пять  $d$ - и семь  $f$ -орбиталей;

- кроме квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , описывающих движение электронов вблизи ядра атома, существует **спиновое квантовое число**  $s$ , которое характеризует два возможных направления вращения электронов вокруг собственной оси – по часовой стрелке или против неё. В зависимости от этого спиновое квантовое число принимает 2 значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Орбиталь с двумя электронами, имеющими различные значения  $s$  (антипараллельные спины), изображают так:



Состояние электронов в многоэлектронных атомах определяется **принципом Паули**: в атоме не может быть двух электронов, все четыре квантовых числа которых были бы одинаковыми. Отсюда следует, что на одной орбитали может находиться не более двух электронов, при этом спины их должны быть противоположно направлены.

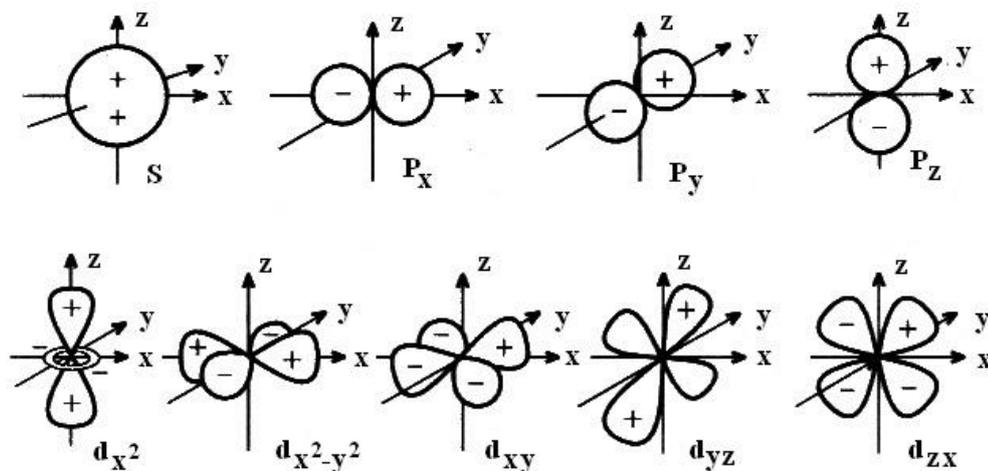


Рис. 2.1. Формы разных атомных орбиталей

Принцип Паули определяет число электронов на энергетических уровнях и подуровнях. Число электронов на энергетическом уровне  $N$  равно:

$$N = 2n^2 \quad (2.2)$$

где  $n$  – главное квантовое число.

Отсюда следует, что на первом энергетическом уровне может находиться 2 электрона, на втором – 8 (2 на  $s$ - и 6 на  $p$ -подуровнях), на третьем – 18 (2 на  $s$ -, 8 на  $p$ - и 10 на  $d$ -подуровнях) и т.д.

Строение электронной оболочки изображается **электронной формулой**, которая показывает распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням. В этих формулах энергетические уровни обозначаются цифрами 1, 2, 3, ..., подуровни – буквами s, p, d, ... . Число электронов на подуровне обозначается цифрой, которая записывается справа сверху от буквы, показывающей подуровень. Например, атом водорода имеет один электрон, расположенный на s-подуровне 1-го энергетического уровня:  $1s^1$ .

С положением элемента в периодической системе связаны такие свойства, как атомный радиус и энергия ионизации.

**Атомный радиус** характеризует межатомное (межъядерное) расстояние (размеры атомов). Он равен половине расстояния между ядрами одинаковых атомов в молекуле или кристалле.

В периодах системы Д.И. Менделеева атомные радиусы элементов уменьшаются с ростом порядкового номера (заряда ядра); в подгруппах обычно наблюдается возрастание размера атомов (атомных радиусов) сверху вниз, что связано с увеличением числа электронных слоёв (n) в атомных орбитах.

**Энергия ионизации** – энергия, необходимая для отрыва электрона ( $e^-$ ) от невозбуждённого атома; измеряется энергия ионизации в электрон-вольтах (эВ).

В периодах системы Д.И. Менделеева энергия ионизации увеличивается с ростом порядкового номера, что связано с ростом заряда ядра и уменьшением атомного радиуса. В подгруппах наблюдается та же (обратная) зависимость между энергией ионизации и атомным радиусом: энергия ионизации уменьшается в соответствии с ростом порядкового номера и размера атомов.

С энергией ионизации связаны такие свойства, как *способность отдавать электрон* при химических взаимодействиях, хорошая тепло- и электропроводимость – то, что характерно для металлов. Чем меньше энергия ионизации, подвижнее электроны, тем сильнее элемент проявляет типичные металлические свойства. Согласно этому, металлические свойства ослабевают в периодах слева направо, а в подгруппах – снизу вверх.

Способность атомов *присоединять электрон*, т.е. электроотрицательность также подчиняется периодическому закону: в пределах периодов электроотрицательность увеличивается, в подгруппах – уменьшается с ростом порядкового номера элемента.

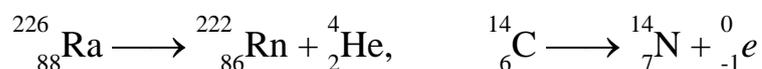
---

### 2.3. Общие представления о радиоактивности

---

Открытие радиоактивности принадлежит А. Беккерелю, который в 1896 г. обнаружил испускание ураном ранее неизвестного излучения. **Радиоактивность** – самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого, сопровождающееся испусканием элементарных частиц и электромагнитных волн.

Существует несколько видов радиоактивного распада.  $\alpha$ -распад – распад ядер атомов с образованием  $\alpha$ -частиц (ядро атома гелия –  ${}^4_2\text{He}$ ),  $\beta$ -распад сопровождается испусканием электронов:



При записи реакций необходимо учитывать, что сумма зарядов частиц в левой и правой части уравнения (нижние индексы) и суммарная масса частиц (верхние индексы) должны быть равны.

Радиоактивный распад часто сопровождается электромагнитным  $\gamma$ -излучением.

Процессы радиоактивных превращений протекают у разных изотопов с различной скоростью. При этом количество атомов радиоактивного изотопа, распадающихся в единицу времени, пропорционально имеющемуся в данный момент общему количеству атомов изотопа. Если за какой-то промежуток времени разложилась половина имеющегося радиоактивного изотопа, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка (т.е. вдвое меньше) и т.д. Продолжительность жизни элементов принято выражать периодом полураспада.

**Период полураспада** – промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента.

Искусственные ядерные превращения можно вызвать путем облучения элементов протонами, нейтронами, ядрами гелия и более тяжелых элементов, а также  $\gamma$ -лучами. Такие превращения называются ядерными реакциями. С их помощью получают различные химические элементы и осуществляют синтез новых.



---

## 2.4. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

---

В основе классификации химических элементов лежит их фундаментальная количественная характеристика – атомная масса. Периодический закон был сформулирован Д.И. Менделеевым (1869): **свойства простых тел, а также форма и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов соединений.** Исходя из современных представлений о строении атома, периодичность свойств химических элементов является результатом повторения структуры внешнего электронного слоя, что связано с последовательным заполнением атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии. Графическим выражением периодического закона является периодическая система химических элементов.

Периодическая система состоит из семи горизонтальных периодов и восьми вертикальных столбцов – групп. По числу входящих элементов периоды 1-3 называют малыми, а 4-7 – большими. Большие периоды для удобства обычно разделяют на четный и нечетный ряды. Во всех периодах слева направо происходит изменение химических свойств от щелочного металла до инертного газа, то есть переход от металлических свойств к неметаллическим (у элементов четных рядов больших периодов преобладают свойства металлов, их ослабление в ряду замедлено). Группы объединяют элементы со сходными химическими свойствами.

Первый период составляют два элемента – водород (H) и гелий (He). Число элементов соответствует емкости первого энергетического уровня –  $s^2$ . Второй и третий периоды включают по 8 элементов ( $s^2p^6$ ). В ряду элементов наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических с одновременным увеличением валентности. Оба периода начинаются щелочным металлом и заканчиваются благородным газом.

Четвертый период включает 18 элементов. Между двумя  $s$ -элементами (калий K и кальций Ca) и шестью  $p$ -элементами расположены 10 химических элементов (начиная со скандия Sc и заканчивая цинком Zn) у которых происходит заполнение электронами  $d$ -подуровня 3-го энергетического уровня. Валентность у элементов 4-го периода вначале нарастает, затем скачкообразно уменьшается и вновь нарастает. Обычно в периодической системе элементы 4-го периода располагают в два ряда – четвертый и пятый ряды.

Пятый период сходен по структуре с четвертым и состоит из 18 элементов, расположенных в шестом и седьмом рядах.

Шестой период, помимо  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов, включает дополнительные 15 элементов – лантаноиды, которые сходны по многим свойствам. Они образуются за счет заполнения  $f$ -подуровня 4-го энергетического уровня.

Седьмой период пока является незавершенным.

Элементы 2-го и 3-го периода названы Д.И. Менделеевым типическими – по ним наиболее наглядно прослеживаются изменения свойств элементов.

Число групп в периодической системе элементов определяется максимально возможным числом электронов на внешнем энергетическом уровне и равно восьми. Каждая группа состоит из главной ( $s$ - и  $p$ -элементы) и побочной подгрупп ( $d$ - и  $f$ -элементы). Восьмая группа, в отличие от остальных, содержит в четных рядах не один, а триаду элементов, близких по своим свойствам.

---

## **2.5. Характеристика общих химических свойств элементов по группам Периодической системы. Биологические функции некоторых химических элементов**

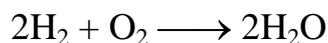
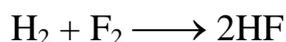
---

### Общая характеристика водорода.

Электронная формула валентной оболочки  $1s^1$ . В периодической системе водород помещают как вместе с щелочными металлами, так и с галогенами. В химических взаимодействиях водород может отдавать электрон (проявляет степень окисления +1) или принимать его (степень окисления -1). Поскольку в атоме водорода между электроном внешнего энергетического уровня и ядром нет других электронов, то ион  $H^+$  представляет собой элементарную частицу очень малых размеров –  $\sim 10^{-15}$  м (для сравнения кристаллический радиус иона  $Li^+$  составляет  $\sim 6,8 \cdot 10^{-13}$  м). Это позволяет протону образовывать особый тип связи (водородную) с атомами более электроотрицательных элементов.

Химические свойства.

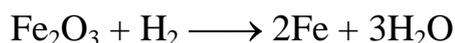
1. Взаимодействует с неметаллами:



2. Взаимодействует с металлами:



3. Проявляет восстановительные свойства:

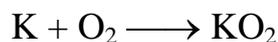
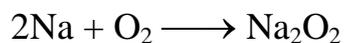
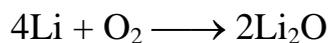


### Общая характеристика элементов главной подгруппы I группы (щелочные металлы).

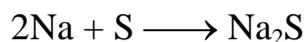
Атомы щелочных металлов (литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr) имеют во внешнем электронном слое по одному  $s$ -электрону. Вступая в химические взаимодействия, атомы легко отдают этот электрон и проявляют в соединениях постоянную степень окисления +1. С ростом радиуса атома в группе ослабевает связь валентного электрона с ядром, соответственно энергия ионизации уменьшается. Все щелочные металлы имеют отрицательные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и являются сильными восстановителями.

### Химические свойства.

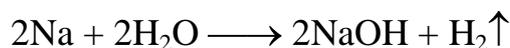
1. При взаимодействии с кислородом литий образует оксид, натрий – пероксид, остальные металлы - надпероксиды:



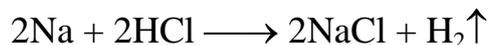
2. Реагируют со многими неметаллами:



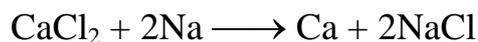
3. Взаимодействуют с водой с образованием щелочей:



4. Взаимодействуют с кислотами с образованием солей:



5. Способны восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:

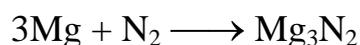
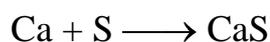
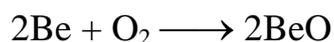


### **Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы (щелочно-земельные металлы).**

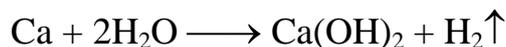
Атомы элементов (бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra) имеют на внешнем энергетическом уровне 2 s-электрона. Эти электроны сравнительно легко отщепляются и атомы проявляют степень окисления +2. Восстановительная активность элементов возрастает с увеличением радиуса атома.

### Химические свойства.

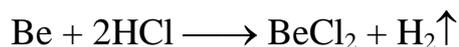
1. Взаимодействуют с неметаллами:



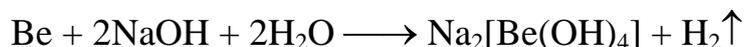
2. Взаимодействуют с водой с образованием гидроксидов:



3. Реагируют с кислотами:



4. Бериллий взаимодействует с водными растворами щелочей:



5. Вступают во взаимодействие с оксидами и солями металлов:

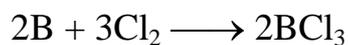


### **Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы.**

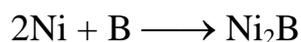
В главную подгруппу третьей группы периодической системы химических элементов входят бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. Атомы этих элементов имеют по три валентных электрона на внешнем энергетическом уровне ( $s^2p^1$ ). В невозбужденном состоянии неспарен только один  $p$ -электрон и элементы проявляют степень окисления +1. Однако, за исключением Tl, для всех элементов более характерна степень окисления +3. Это обусловлено сравнительно легким переходом электрона с  $s$ - на  $p$ -подуровень (возбужденное состояние), при этом у атома появляются три неспаренных электрона. Бор относится к неметаллам, металлические свойства остальных элементов усиливаются с ростом порядкового номера.

Химические свойства *бора*.

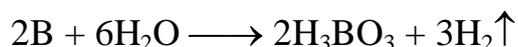
1. Взаимодействует с неметаллами:



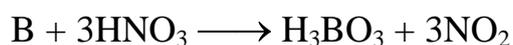
2. Взаимодействует с металлами:



3. При нагревании реагирует с парами воды:

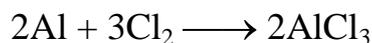


4. Взаимодействует с азотной кислотой

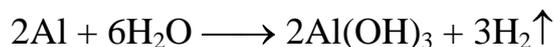


### Химические свойства *алюминия*.

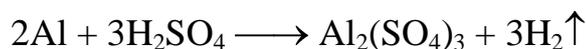
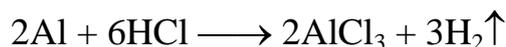
1. Взаимодействует с неметаллами:



2. Взаимодействует с водой:



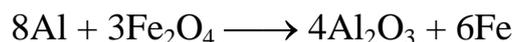
3. Взаимодействует с кислотами:



4. Взаимодействует со щелочами:



5. Восстанавливает оксиды металлов:



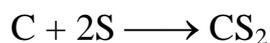
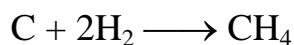
### **Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы.**

Первые два элемента описываемой группы (углерод С и кремний Si) являются неметаллами, остальные (германий Ge, олово Sn и свинец Pb) – металлы. Атомы этих элементов имеют по четыре валентных электрона на внешнем энергетическом уровне ( $s^2p^2$ ), из которых неспарены 2  $p$ -электрона. В возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конформацию  $s^1p^3$  и все четыре электрона оказываются неспаренными. Поэтому для элементов рассматриваемой группы характерны степени окисления  $-4$ ,  $+2$  и  $+4$ . С увеличением радиуса атома уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность атомов элементов.

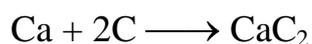
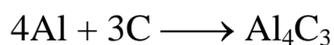
Электронное строение и размер атомов углерода, среднее значение электроотрицательности (2,5) объясняют прочность связи С–С и склонность атомов углерода к образованию длинных гомоцепей (линейного, разветвленного и циклического строения). Углеродные цепи лежат в основе структуры огромного числа биомолекул.

### Химические свойства *углерода*.

1. Взаимодействует с неметаллами:



2. Взаимодействует с металлами:

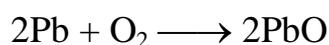
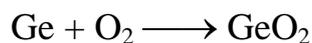


3. Восстанавливает металлы из их оксидов:



Химические свойства *германия, олова, свинца*.

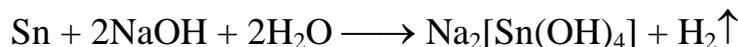
1. Германий и олово окисляются кислородом до диоксидов, свинец – до монооксида:



2. Взаимодействуют с кислотами:



3. Олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей:



### **Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы.**

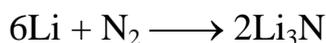
Главную подгруппу пятой группы составляют неметаллы – азот N, фосфор P, мышьяк As и металлы – сурьма Sn и висмут Bi. Атомы этих элементов имеют пять валентных электронов на внешнем энергетическом уровне ( $s^2p^3$ ). В невозбужденном состоянии неспарены три *p*-электрона. При возбуждении атомов (за исключением азота) один из *s*-электронов переходит на *d*-подуровень, атом приобретает конфигурацию  $s^1p^3d^1$  и появляется возможность формирования пяти кова-

лентных связей. Атомы азота не имеют *d*-подуровня и могут образовывать не более четырех связей (три ковалентные за счет неспаренных *p*-электронов и одну по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары *s*-электронов). В соединениях элементы этой группы могут проявлять степени окисления  $-3$ ,  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$ ,  $+5$ . С увеличением радиуса атомов уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность, этим обусловлено ослабление неметаллических свойств.

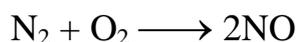
#### Химические свойства *азота*.

В свободном состоянии азот представлен молекулярной формой  $N_2$  и проявляет высокую инертность из-за высокой прочности межатомных связей.

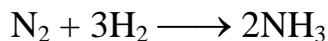
1. Взаимодействует с металлами:



2. Окисляется при температуре  $\approx 3000^\circ C$ :

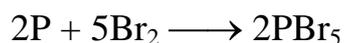
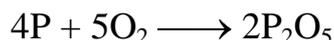


3. Взаимодействует с водородом при повышенных давлении и температуре:



#### Химические свойства *фосфора*.

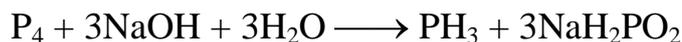
1. Взаимодействует с неметаллами:



2. Взаимодействует с металлами:



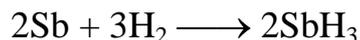
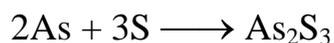
3. Взаимодействует с щелочами:



#### Химические свойства *мышьяка, сурьмы и висмута*.

1. Взаимодействует с неметаллами:





2. Взаимодействует с кислотами:

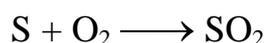
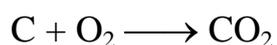


### **Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы (халькогены).**

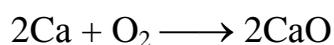
В главную подгруппу шестой группы периодической системы химических элементов входят кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po. На внешнем энергетическом уровне этих атомов находятся шесть электронов –  $s^2p^4$ , из которых неспарены два  $p$ -электрона. Атом кислорода отличается от атомов других халькогенов отсутствием свободного  $d$ -подуровня. Поэтому кислород, как правило, образует две связи с атомами других элементов (иногда за счет неподеленных пар электронов возможно образование дополнительных связей по донорно-акцепторному механизму). У атомов остальных халькогенов число неспаренных электронов может увеличиться за счет перехода  $s$ - и  $p$ -электронов на  $d$ -подуровень. Атомы в возбужденном состоянии приобретают электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня  $s^2p^3d^1$  или  $s^1p^3d^2$ . Характерные степени окисления халькогенов –2 (с металлами и водородом), +2, +4, +6 (с кислородом и другими неметаллами). Энергия ионизации и относительная электроотрицательность атомов уменьшается с увеличением их радиуса.

Химические свойства **кислорода**.

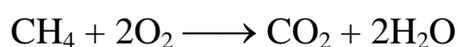
1. Взаимодействует с неметаллами:

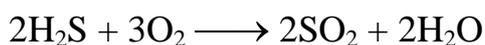


2. Взаимодействует с металлами:



3. Взаимодействует со сложными веществами (горение):





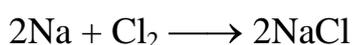
Кислород входит в состав биоорганических веществ (белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты), необходим для процессов аэробного распада этих соединений.

### **Общая характеристика элементов главной подгруппы VII группы (галогены).**

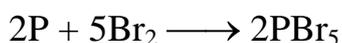
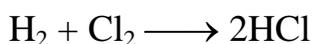
К элементам главной подгруппы седьмой группы относят фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. На валентных орбиталях атомов галогенов находятся семь электронов –  $s^2p^5$ . Элементы проявляют большое сродство к электрону и являются сильными окислителями. После присоединения электрона атомы приобретают конформацию благородных газов –  $s^2p^6$ . Склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы (степень окисления –1). За счет наличия свободной  $d$ -орбитали все галогены (кроме фтора) способны переходить в возбужденное состояние и проявляют с более электроотрицательными элементами степени окисления +1, +3, +5, +7. Окислительная способность галогенов снижается с увеличением атомного радиуса.

Химические свойства.

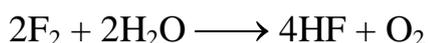
1. Взаимодействуют с металлами:



2. Взаимодействуют с неметаллами:



3. Взаимодействуют с водой:



4. Взаимодействуют со щелочами:



### **Общая характеристика элементов главной подгруппы VIII группы (благородные газы).**

Атомы благородных газов (гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn) имеют завершенные внешние электронные оболочки  $-s^2p^6$  ( $s^2$  у гелия). Такая электронная конфигурация делает их крайне устойчивыми к химическим взаимодействиям. Известны лишь соединения ксенона с фтором ( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ) и кислородом ( $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$ ).

В составе живых организмов, в частности в организме человека, химические элементы представлены в разном количественном соотношении. Сведения о распространении и биологической роли некоторых химических элементов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

## Распространение и биологические функции некоторых химических элементов

Элемент	Содержание (мас. доля)		Суточная потребность	Локализация	Биологическая роль
	в земной коре	в организме от сырого веса			
1	2	3	4	5	6
<i>Первая группа периодической системы</i>					
<b>H</b> водород	1,0%	7 кг / 70 кг; 10%	—	Весь организм.	Органоген – компонент белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот. Формирует водную среду, поддерживает определенный уровень кислотности организма (рН). Определяет окислительно-восстановительный потенциал протекающих реакций.
<b>Li</b> литий	$6,5 \cdot 10^{-3}\%$	70 мг / 70 кг; $10^{-4}\%$	—	Мышцы, печень, почки, селезенка, кровь, легкие.	Биологическая роль мало изучена. Снижает эмоциональную напряженность. Конкурент Na.
<b>Na</b> натрий	2,6%	60 г / 70 кг; 0,08%	1,0-4,6 г	Весь организм: 44% - внеклеточная жидкость; 9% - внутриклеточная	Играет центральную роль в процессах внутриклеточного и межтканевого обменов. Недостаток Na сопровождается обезвоживанием организма. Уча-

1	2	3	4	5	6
				жидкость; 47% - костная ткань.	ствуует в поддержании осмотического гомеостаза, кислотно-основного равновесия (в составе буферных систем). Обеспечивает формирование мембранного потенциала и проведение нервного импульса, является антагонистом калия.
<b>К калий</b>	2,5%	160 г / 70 кг; 0,23%	2-5 г	Весь организм: 2% - внеклеточная жидкость; 98% - внутриклеточная жидкость.	Основной внутриклеточный катион, регулирует осмотическое давление. Участвует в синтезе АТФ (энергетический обмен), ацетилхолина (передача нервного возбуждения к мышцам). Необходим для нормальной работы сердца, процессов мышечного сокращения. Регулирует активность некоторых ферментов. При недостатке калия замедляется рост, снижается возбудимость нервной системы, развиваются артриты и артрозы.
<b>Сu медь</b>	10 <sup>-2</sup> %	100 мг / 70 кг; 0,0001%	2-5 мг	Мышцы, печень, мозг.	Входит в состав цитохромоксидазы (компонент электронтранспортной цепи). Необходим для нормального усвоения Fe, развития соединительной ткани и кровеносных сосудов. Установлена связь

1	2	3	4	5	6
					<p>Сu с работой щитовидной железы. Недостаток Сu приводит к развитию анемии, снижению окислительных процессов в ЦНС, нарушению процессов костеобразования.</p>
<i>Вторая группа периодической системы</i>					
<p><b>Mg</b> магний</p>	2,0%	20 г / 70 кг; 0,027%	0,7 г	<p>Внутриклеточный катион. Концентрируется в костной ткани, поджелудочной железе, скелетных мышцах, мозге, печени, сердце.</p>	<p>Образует комплексы с АТФ, поддерживает устойчивость рибосом, активатор ряда ферментов. При уменьшении количества Mg замедляется рост, повышается возбудимость, возможны судороги и параличи.</p>
<p><b>Ca</b> кальций</p>	3,5%	1,4%	0,5-1,0 г	<p>Костная и зубная ткани (99%), цитоплазма (в виде ионов или связан с белками).</p>	<p>Необходимый фактор мышечного сокращения, регулятор работы сердечной мышцы. Участвует в процессе свертывания крови, передаче нервных импульсов. Замедляет действие токсинов, повышает устойчивость организма к инфекциям. Недостаток Ca приводит к развитию рахита, остеопорозу, возникают боли в мышцах.</p>

1	2	3	4	5	6
<b>Zn</b> <b>цинк</b>	$5 \cdot 10^{-3}\%$	0,5 г / 70 кг $10^{-3}\%$	10-15 мг	Мышцы (65%), костная ткань (20%), печень, эритроциты (70% от содержания в крови).	Компонент структуры и регулятор активности ряда ферментных систем (в том числе карбоангидразы). Необходим для работы гипофиза, поджелудочной, предстательной, семенных желез. Нормализует жировой обмен. Участвует в кроветворении. Увеличивает продолжительность действия инсулина. При избыточном поступлении Zn происходит угнетение обмена веществ за счет снижения окислительно-восстановительных процессов.
<i>Третья группа периодической системы</i>					
<b>B</b> <b>бор</b>	$3 \cdot 10^{-4}\%$	$10^{-5}\%$	—	Легкие, щитовидная железа, селезенка, печень, мозг.	Взаимодействуя с рядом биологически активных соединений, участвует в углеводно-фосфатном обмене. При избытке B наблюдается снижение активности адреналина, амилазы, протеиназы.
<b>Al</b> <b>алюминий</b>	7,45%	$10^{-5}\%$	47 мг	Сыворотка крови, легкие, печень, ногти, волосы, нервная ткань.	Влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, регенерацию костных тканей, обмен фосфора, участвует в катализе реакции трансами-

1	2	3	4	5	6
					нирования. Избыток Al угнетает кроветворение (блокирует активные центры ряда ферментов).
<i>Четвертая группа периодической системы</i>					
<b>С</b> углерод	0,15%	21,15%	—	Весь организм.	Органоген №1 – соединения углерода образуют основу органических молекул. Входит в состав водородкарбонатной буферной системы.
<b>Si</b> крем- ний	27,6%	10 <sup>-3</sup> %	—	Надпочечники, волосы, хрусталик.	Биологическая роль мало изучена. Избыток Si снижает активность ферментов углеводно-фосфатного обмена, усиливает гемолиз эритроцитов, вызывает задержку свертывания крови.
<i>Пятая группа периодической системы</i>					
<b>N</b> азот	0,02%	1,3 г / 70 кг; 3,1%	—	Весь организм	Органоген – компонент белков, липидов, нуклеиновых кислот. Часть N должна обязательно поступать в организм в виде аминокислот (незаменимые аминокислоты). Оксид азота (II) выполняет в организме ряд регуляторных функций.
<b>P</b> фосфор	0,08%	1,3 г / 70 кг;	1,2 г	Костная ткань (90%), мышцы, нервная	Органоген – компонент белков, жиров, сложных углеводов, нуклеиновых кислот. Необходимый

1	2	3	4	5	6
		0,95%		ткань.	компонент реакций энергетического обмена (макроэргические связи остатка фосфорной кислоты). Участвует в формировании костной ткани. Является компонентом буферных систем крови.
<i>Шестая группа периодической системы</i>					
<b>О</b> кислород	49,4%	62,4%	—	Весь организм	Органоген – компонент белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот. Формирует внутреннюю среду организма (H <sub>2</sub> O). Окислительные процессы – основной источник энергии в организме. Необходим для проявления фагоцитарной активности. Активные формы кислорода участвуют в апоптозе (отмирании клеток), свободно-радикальных процессах.
<b>S</b> сера	0,05%	0,16%	1-5 г	Весь организм.	Органоген – компонент белковых молекул (особенно белков опорных тканей), гормонов (инсулин), витаминов (B <sub>1</sub> ), полисахаридов.
<b>Se</b> селен	6·10 <sup>-5</sup> %	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup> %	55-110 мг/год	Сетчатка глаза, печень, почки.	Влияет на остроту зрения. Входит в состав активного центра некоторых ферментов (глутатионре-

1	2	3	4	5	6
					дуктаза, глутатионпероксидаза). Уменьшает токсическое действие Hg, Cd. При недостатке или избытке Se нарушается обмен веществ.
<b>Мо молиб- ден</b>	0,015%	$10^{-6}$ - $10^{-5}$ %	0,1-0,3 мг	Печень, почки, железы внутренней секреции.	Входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос оксогрупп, способствует синтезу витаминов С и В <sub>12</sub> . Увеличивает устойчивость организма к инфекциям, стимулирует рост. Избыток Мо нарушает метаболизм Са и Р.
<i>Седьмая группа периодической системы</i>					
<b>F фтор</b>	0,027%	7 мг / 70 кг; $10^{-5}$ %	1,5-4,0 мг	Костная ткань, ногти, зубы.	Участвует в развитии зубов, формировании дентина и зубной эмали, процессах костеобразования (усиливает действие витамина D), фосфорно-калиевом обмене. Угнетает функцию щитовидной железы (антагонист J).
<b>Cl хлор</b>	0,048%	100 г / 70 кг; 0,15%	5-10 г	Весь организм.	Поддерживает осмотический гомеостаз, участвует в водном обмене, активатор некоторых ферментов, необходим для выработки соляной кислоты в желудке.

1	2	3	4	5	6
<b>Br</b> <b>бром</b>	$1,5 \cdot 10^{-4}\%$	7 мг / 70 кг; $10^{-5}\%$	—	Преимущественно в железах внутренней секреции.	Активатор коры надпочечников и ингибитор щитовидной железы. Регулирует равновесие между процессами возбуждения и торможения. Регулятор активности ферментов (пепсин, амилаза). Регулирует обмен J по конкурентному механизму.
<b>J</b> <b>йод</b>	$3 \cdot 10^{-5}\%$	25 мг / 70 кг; $4 \cdot 10^{-5}\%$	100-200 мг	Щитовидная железа (более 50%).	Входит в состав гормонов щитовидной железы: тироксина, трийодтиронина. При недостаточном поступлении - нарушение обменных процессов (задержка роста, физического и умственного развития).
<b>Mn</b> <b>марганец</b>	0,09%	12 г / 70 кг; $1,6 \cdot 10^{-5}\%$	5-10 мг	43% в трубчатых костях; концентрируется в мягких тканях (в том числе в мозге).	Кроветворная функция (в комплексе с Cu, Co, Fe), повышает антиоксидантные свойства сыворотки крови. Образует комплексы с белками (аргиназа, холинэстераза, фосфатазы), нуклеиновыми кислотами (стабилизирует вторичную структуру ДНК), АТФ. Стимулирует процессы роста, регулирует липидный обмен, способствует синтезу и усвоению витаминов А, В, С, окостенению скелета. Не-

1	2	3	4	5	6
					достаток Mn приводит к нарушению фосфатно-кальциевого обмена.
<i>Восьмая группа периодической системы</i>					
<b>Fe</b> <b>железо</b>	5,0%	5 г / 70 кг; 0,007%	10 мг для мужчин, 18 мг для женщин	60% в гемоглобине, 20% в депонированном состоянии (печень, селезенка, костный мозг).	Является координационным атомом в молекулах гемоглобина, миоглобина (транспорт кислорода), цитохромов (энергетический обмен), пероксидазы, каталазы (антиоксидантная защита). Недостаток Fe приводит к развитию железодефицитной анемии (малокровие).
<b>Co</b> <b>кобальт</b>	$4 \cdot 10^{-3}\%$	1,2 мг / 70 кг; $2 \cdot 10^{-6}\%$	10-200 мг	Поджелудочная железа, жировая ткань (витамин B <sub>12</sub> ).	Участвует в эритропоэзе (стимулятор кроветворения), регулятор активности некоторых ферментов (фосфатазы), возможно участвует в образовании инсулина. Способствует усвоению Ca, P, J. Улучшает моторную деятельность желудочно-кишечного тракта.

---

## 2.6. Валентность. Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции

---

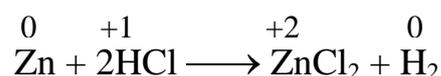
**Валентностью** называют способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов. Мерой валентности считают число атомов водорода или кислорода, присоединенных к элементу ( $\text{ЭН}_n$ ,  $\text{ЭО}_m$ ), при условии, что водород одно-, а кислород – двухвалентен. Так, в соединениях  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  валентность водорода и хлора равна 1, кислорода – 2, азота – 3, углерода – 4. Однако термин "валентность" корректно использовать только для соединений с молекулярной структурой. Для оценки состояния атома в веществе с кристаллической или немолекулярной структурой, применяют понятие "степень окисления".

**Степень окисления** – условный заряд атома элемента, полученный в предположении, что соединение состоит из ионов. Она может быть положительной, отрицательной, нулевой, дробной. Для определения степени окисления элемента в соединении (ионе) пользуются следующими правилами:

1. В простых веществах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$ ) степень окисления равна нулю.
2. Постоянную степень окисления имеют щелочные ( $\text{Na}^{+1}$ ), щелочно-земельные элементы ( $\text{Mg}^{+2}$ ) и фтор ( $\text{F}^{-1}$ ).
3. Водород в большинстве соединений имеет степень окисления (+1) ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), в гидридах – (–1) ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ); степень окисления кислорода, как правило, равна (–2), в пероксидах ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – (–1).
4. В бинарных соединениях неметаллов отрицательная степень окисления приписывается элементу, расположенному справа ( $\text{O}^{+2-1}\text{F}_2$ ).
5. Алгебраическая сумма степеней окисления молекулы равна нулю, а иона – его заряду.

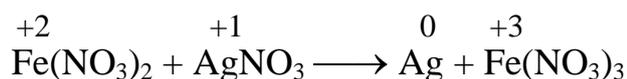
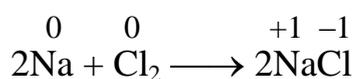
**Окислительно-восстановительными** называют реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

**Окислителями** называют вещества, атомы, которых принимают электрон и понижают свою степень окисления, а **восстановителями** – вещества, атомы которых отдают электрон и повышают степень окисления. Окисление и восстановление следует рассматривать как два полупроцесса, самостоятельное существование каждого из которых невозможно, однако их одновременное протекание обеспечивает реализацию единого окислительно-восстановительного процесса.

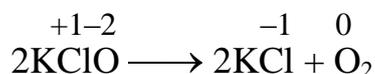


Различают несколько типов окислительно-восстановительных процессов.

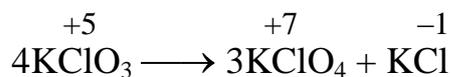
1. Межмолекулярные (межатомные) реакции характеризуются тем, что степень окисления изменяют атомы, входящие в состав разных веществ:



2. Внутримолекулярные реакции – окислитель и восстановитель находятся в одной молекулярной частице:



3. Реакции диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления) – одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента:



Важнейшими восстановителями являются:

- простые вещества – металлы;
- простые вещества – неметаллы (водород  $\text{H}_2$ , углерод  $\text{C}$ , кремний  $\text{Si}$ );
- пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- оксиды неметаллов (оксид углерода (II)  $\text{CO}$ , оксид азота (II)  $\text{NO}$ , оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$ );
- кислородсодержащие кислоты (сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , азотистая  $\text{HNO}_2$ , фосфористая  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) и их соли;

- бескислородные кислоты (сероводородная  $\text{H}_2\text{S}$ , соляная  $\text{HCl}$ , бромоводородная  $\text{HBr}$ ) и их соли;
- соли, в которых металлы находятся не в высших степенях окисления (соединения олова (II)  $\text{SnCl}_2$ , железа (II)  $\text{FeSO}_4$ , хрома (III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , марганца (II)  $\text{MnSO}_4$  и др.);
- аммиак  $\text{NH}_3$ .

К важнейшим окислителям относят:

- простые вещества – неметаллы (галогены  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , кислород  $\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$  и др.);
- пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- оксиды металлов в высоких степенях окисления (оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$ , оксид марганца (VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , оксид марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ );
- кислородсодержащие кислоты (азотная  $\text{HNO}_3$ , марганцовая  $\text{HMnO}_4$ , хлорноватистая  $\text{HClO}$ ) и их соли, концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- соли некоторых металлов в высоких степенях окисления (нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ ).

## 2.7. Химические связи

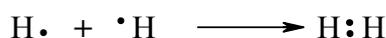
Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в природных условиях находятся в одноатомном состоянии. Свободные атомы других элементов образуют сложные системы – молекулы, имеющие более стабильные электронные конфигурации. Химическая связь – способ соединения атомов между собой. Обязательным условием образования химической связи является уменьшение потенциальной энергии взаимодействующих атомов.

В зависимости от характера соединения атомов между собой различают ковалентную, ионную, металлическую, водородную, Ван-дер-ваальсову связи.

### **Ковалентная связь.**

*Объединение атомов за счет обобществления электронов и образования общих электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих соединяющимся атомам, называется ковалентной связью.* При этом внешние энергетические

оболочки приобретают устойчивую конфигурацию –  $1s^2, ns^2np^6$ . Ковалентная связь может возникать между одинаковыми атомами (образуются простые вещества –  $H_2, Cl_2$  и т.д.) или атомами разных элементов:



Атомы водорода имеют незавершенный внешний уровень –  $1s^1$ . Общая электронная пара образуется в результате перекрывания s-орбиталей атомов водорода. При этом в области перекрывания создается повышенная электронная плотность (рис. 2.2.):

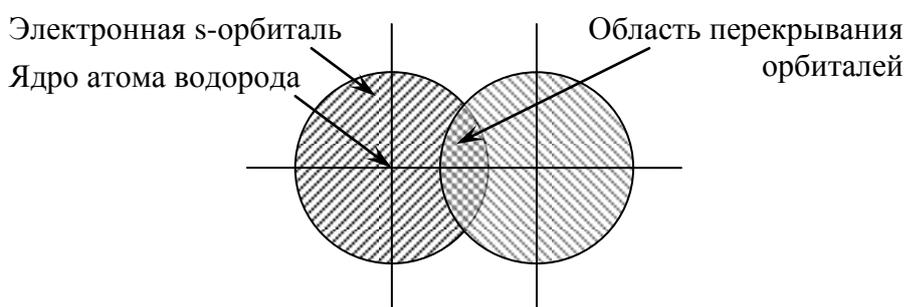
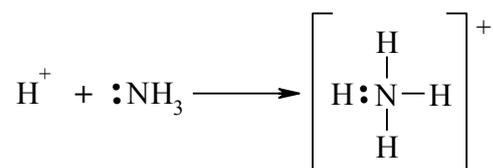


Рис. 2.2. Перекрывание s-орбиталей водорода

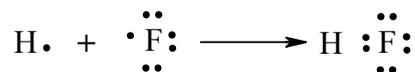
Различают два механизма образования ковалентной связи. При обменном (равноценном) механизме каждый атом предоставляет по одному электрону на образование общей пары (рассмотренный пример). В том случае, если один атом предоставляет оба электрона, а второй свободную орбиталь, ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму:



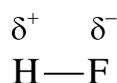
В некоторых молекулах между атомами возникают две ( $O_2$ ) или три ( $N_2$ ) общие электронные пары. Такие ковалентные связи называются двойными и тройными.

Если общая электронная пара расположена симметрично относительно ядер атомов, ковалентная связь называется **неполярной**. Она образуется при взаимодействии атомов с одинаковой электроотрицательностью (обычно при взаимодей-

ствии атомов одного вида – H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Если взаимодействующие атомы обладают разной электроотрицательностью, то общая электронная пара смещена к атому с большей электроотрицательностью и формируется **ковалентная полярная связь**.



В результате смещения электронной плотности на одном атоме скапливается избыточный отрицательный заряд, а на другом – положительный. Возникает **диполь** – система равных по величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга.



Полярность молекул оказывает существенное влияние на свойства веществ. Диполи ориентированы друг относительно друга, что приводит к упрочнению связей между молекулами и изменению физико-химических свойств вещества (повышение температуры плавления, кипения и др.).

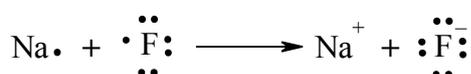
Прочность связи характеризуется энергией связи – количество энергии, которую необходимо приложить для разрыва связи. Энергия двухэлектронной двухцентровой ковалентной связи лежит в пределах 200–2000 кДж/моль (для молекулы H<sub>2</sub> – 432,1 кДж/моль, HF – 565,7 кДж/моль). Длина связи – расстояние между ядрами атомов. В молекуле H<sub>2</sub> – 0,074 нм, HF – 0,092 нм. Кратные связи короче

простых:  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{---} 0,154 \text{ нм}, \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{=} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{---} 0,134 \text{ нм}, \quad \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{---} 0,120 \text{ нм}.$

Ковалентная связь имеет направленность – проходит через линию, соединяющую центры взаимодействующих атомов.

### Ионная связь.

При взаимодействии атомов с резко отличающейся электроотрицательностью наблюдается полный переход электронов общей пары на более электроотрицательный атом. Образующиеся заряженные частицы называются **ионы**.



**Ионная связь** – химическая связь, образованная за счет электростатического взаимодействия заряженных частиц (ионов). Ионную связь можно рассматривать как крайний случай ковалентной полярной связи.

Взаимодействие ионов противоположного знака не зависит от направления. Каждый ион в составе кристаллической решетки окружен определенным числом ионов другого знака (координационное число иона).

### **Металлическая связь.**

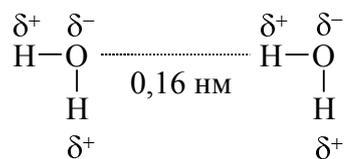
Атомы металлов имеют избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. При сближении таких атомов электроны приобретают способность свободно перемещаться между ядрами в пространстве. В результате этого в решетке металлов возникают свободные электроны (электронный газ), которые непрерывно перемещаются между положительными ионами, притягивают их электростатически и обеспечивают стабильность металлической решетки. **Металлическая связь** – связь атомов элемента за счет образования между ними единого подвижного электронного облака. Силы связи не локализованы и не направлены, а наличие электронного газа обеспечивает высокую тепло- и электропроводность веществ.

У многих металлов наблюдается сочетание ковалентной и металлической связей.

### **Водородная связь.**

Если электроотрицательный атом образует ковалентную полярную связь с водородом, то последний теряет свой электрон и приобретает частичный положительный заряд.

Из-за малых размеров и отсутствия электронов у водорода появляется возможность контактировать с электроотрицательным атомом другой молекулы. При этом он может подойти настолько близко, что неподеленная пара электронов электроотрицательного атома занимает свободную орбиталь водорода и образуется **водородная связь**, имеющая слабоковалентный характер. Энергия водородной связи 40–120 кДж/моль. Вызывая ассоциацию молекул воды, водородные связи обуславливают специфические свойства этого растворителя.



Водородные связи могут образовываться внутри одной молекулы и играют исключительно важную роль в формировании структуры биологических макромолекул.

### **Ван-дер-ваальсовы связи.**

Между любыми полярными молекулами образуются взаимодействия (в неполярных молекулах диполи могут возникать под действием внешних электрических полей), которые заключаются в притяжении одноименно заряженных и отталкивании разноименно заряженных концов молекул. Подобные связи возникают за счет электростатических сил и называются **ван-дер-ваальсовыми**. Они приводят к образованию кристаллов с молекулярным типом кристаллической решетки.

В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение: центры частиц, образующих кристалл, располагаются в узлах пространственного каркаса (кристаллической решетки). В зависимости от природы частиц и от того, какие связи преобладают между ними, различают *молекулярные* (большинство органических веществ), *атомные* (алмаз, кремний), *ионные* (соли) и *металлические* решетки.

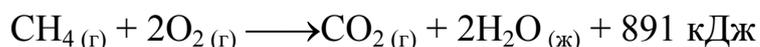
## ГЛАВА III. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

---

### 3.1. Основы химической термодинамики

---

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, происходящее при химических превращениях одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, а сопровождающиеся поглощением теплоты – эндотермическими реакциями. Количество выделяемой или поглощаемой теплоты – тепловой эффект реакции. Например, при полном сгорании одного моль метана в кислороде выделяется 891 кДж тепла:



Изучением тепловых эффектов реакций занимается термохимия. В термохимии тепловой эффект реакции обозначается  $Q$  и выражается в джоулях (Дж). Термохимия составляет один из разделов химической термодинамики, изучающей переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другой, а также возможность и направление химических процессов в данных условиях.

Каждое отдельное вещество или их совокупность представляет собой термодинамическую систему. **Системой** называют совокупность объектов, взаимосвязь между которыми выше, чем с объектами внешней среды. Термодинамика рассматривает три типа систем, отличающихся по характеру взаимодействия с внешней средой:

1. *Открытые* – способны обмениваться с окружающими телами веществом и энергией.
2. *Закрытые* – обмениваются с внешней средой только энергией (движение вещества невозможно).
3. *Изолированные* – не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни энергией (является идеализированной системой и понятие "изолированная система").

ма" используется как физическая абстракция при рассмотрении процессов, исключая влияние внешней среды).

Состояние системы определяется рядом термодинамических параметров – температурой, давлением, концентрацией, объемом и т.д. Кроме того, система характеризуется такими свойствами как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G). Их изменения в ходе химических реакций характеризуют энергию системы.

Энергия – количественная мера определенного вида движения материи при ее превращениях. Основная единица измерения количества энергии в системе СИ является джоуль (Дж), на практике часто используют внесистемную единицу – калорию (кал): 1 кал = 4,184 Дж.

Под внутренней энергией системы понимают ее общий запас, обусловленный всеми видами движений и взаимодействий составляющих ее молекул, атомов, ионов, элементарных частиц. Кинетическая энергия – это энергия колебательного, вращательного, поступательного движения частиц; потенциальная энергия обусловлена силами притяжения и отталкивания. Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, поэтому в термодинамике вычисляют разность между внутренней энергией системы в ее начальном и конечном состоянии.

---

### 3.2. Законы термодинамики

---

Теплота, подведенная к системе (Q), расходуется на изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и совершение работы (A) против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (3.1.)$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии или **первое начало термодинамики**: энергия в изолированной системе не возникает и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах. Исходя из первого закона термодинамики, тепловой эффект прямой реакции ра-

вен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Поскольку химические процессы обычно протекают при постоянном давлении, то для характеристики внутреннего состояния системы принято пользоваться понятием энтальпии (H):

$$H = U + PV \quad (3.2.)$$

где P – давление, V – объем системы. Определить абсолютную величину энтальпии системы невозможно и на практике пользуются изменением энтальпии при переходе системы из одного состояния в другое:

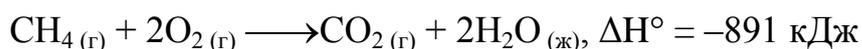
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (3.3.)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения ( $A = P\Delta V$ ), получаем что

$$\Delta H = Q \quad (3.4.)$$

то есть изменение энтальпии системы соответствует количеству теплоты, поглощенной системой при постоянном давлении.

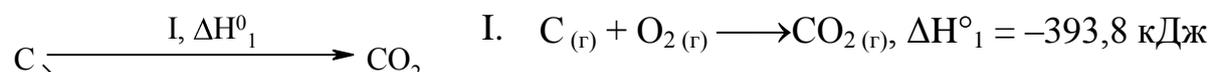
В термодинамической системе выделяющуюся теплоту химической реакции (экзотермический процесс), следует рассматривать как уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ), а поглощение системой энергии (эндотермический процесс) – как ее увеличение ( $\Delta H > 0$ ).

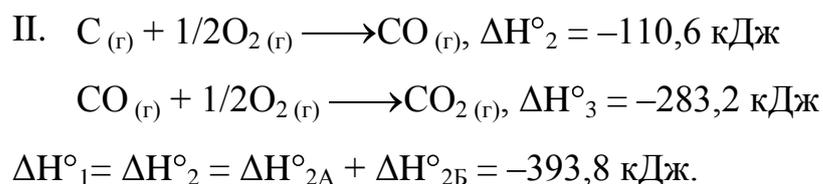


( $\Delta H^\circ$  – изменение энтальпии при стандартных условиях: P = 101,325 кПа, T = 298 К).

Важным следствием второго начала термодинамики является закон, сформулированный русским химиком Г.И. Гессом (1840 г): тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

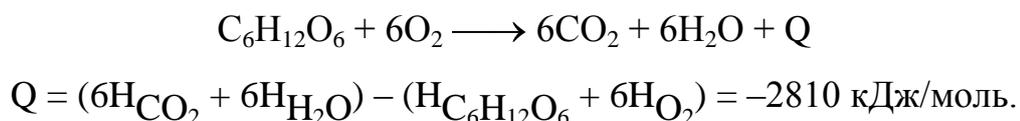
Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):





то есть энтальпия первого пути равна сумме энтальпий отдельных стадий второго пути.

Закон Гесса часто используют для определения тепловых эффектов, которые трудно или невозможно измерить непосредственно. Важным следствием второго закона термодинамики является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ. На основании этого правила появляется возможность рассчитать тепловые эффекты любых процессов (независимо от количества промежуточных стадий), имея данные только о начальных и конечных продуктах реакции. Например, энергетический эффект окисления глюкозы при постоянном давлении равен:




---

### 3.3. Энтропия. Направление химических реакций

---

Изменение энтальпии системы не может служить единственным критерием самопроизвольного осуществления химической реакции, поскольку многие эндотермические процессы протекают самопроизвольно. Так, растворение некоторых солей (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) в воде сопровождается заметным охлаждением раствора. Поэтому необходимо учитывать еще один фактор, определяющий способность системы самопроизвольно переходить из более упорядоченного к менее упорядоченному (хаотичному) состоянию. Этот фактор – энтропия.

**Энтропия (S)** – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой неупорядоченности системы. Возможность протекания эндотермических процессов обусловлена изменением энтропии, поскольку в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается  $\Delta S > 0$ .

Наименьшую энтропию ( $S = 0$ ) имеют идеальные кристаллы при абсолютном температурном нуле. При повышении температуры энтропия любой системы возрастает, так как повышается интенсивность движения частиц и, следовательно, растет число способов их расположения. Энтропия увеличивается при переходе веществ из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное состояние.

Изменение энтропии системы ( $\Delta S$ ) равно отношению количества теплоты, сообщенного системе ( $\Delta Q$ ), к абсолютной температуре ( $T$ ):

$$\Delta S = \Delta Q / T \quad (3.5.)$$

С учетом понятия энтропии **второе начало термодинамики** можно сформулировать так: энтропия изолированной системы возрастает в необратимых реакциях и остается неизменной в обратимых термодинамических процессах

$$\Delta S \geq \Delta Q / T \quad (3.6.)$$

Это означает, что при необратимых процессах часть внутренней энергии системы рассеивается в виде тепла и не может быть использована на совершение работы.

Поскольку стремление системы к беспорядку проявляется тем больше, чем выше температура, для оценки поведения системы вводят понятие: энтропийный фактор – произведение изменения энтропии системы на температуру  $T\Delta S$ .

Для оценки возможности самопроизвольного протекания той или иной химической реакции необходимо учитывать два фактора: энтальпийный, связанный с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийный ( $T\Delta S$ ), обусловленный увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой **свободной энергией Гиббса** ( $G$ , кДж):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.7.)$$

При  $\Delta G < 0$  реакция термодинамически разрешена и система стремится к достижению условия  $\Delta G = 0$ , при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса;  $\Delta G > 0$  указывает на то, что процесс термодинамически запрещен (по крайней мере при данной температуре). Энергия Гиббса соответствует максимальной полезной работе, которую совершает система. Уменьшаясь с тече-

нием химического процесса,  $\Delta G$  достигает минимума в момент химического равновесия ( $\Delta G = 0$ ). Второе слагаемое  $T\Delta S$  (энтропийный фактор) представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу. Эта связанная энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост хаотичности системы).

Если в химическом процессе внутренняя энергия системы уменьшается (экзотермическая реакция,  $\Delta H < 0$ ), а степень хаотичности системы возрастает ( $\Delta S > 0$ ), то всегда свободная энергия Гиббса отрицательна ( $\Delta G < 0$ ) и реакция возможна при любой температуре.

Протекание эндотермической реакции ( $\Delta H > 0$ ), которая приводит к упорядочиванию системы ( $\Delta S < 0$ ), невозможно ни при каких условиях, поскольку  $\Delta G > 0$ .

В остальных случаях ( $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  и  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ ) знак  $\Delta G$  зависит от соотношения величин  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ . Реакция разрешена, если происходит уменьшение энергии Гиббса: при комнатной температуре (маленькая величина  $T$ ), значение  $T\Delta S$  невелико, и реакция становится возможной, если сопровождается значительным уменьшением энтальпии. Поэтому большинство реакций, протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Чем выше температура, тем больше  $T\Delta S$ , и даже эндотермические реакции становятся осуществимыми.

Для оценки знака  $\Delta G$  реакции важно знать величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  наиболее типичных процессов.  $\Delta H$  образования сложных веществ лежат в пределах 80–800 кДж/моль. Энтальпия реакции сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}}$  всегда отрицательна и составляет тысячи кДж/моль. Энтальпии фазовых переходов:  $\Delta H_{\text{пар}}$  – десятки кДж/моль,  $\Delta H_{\text{крист}}$  и  $\Delta H_{\text{плав}}$  равны 5–25 кДж/моль. Энтропии некоторых веществ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Стандартные энтропии некоторых веществ

Соединение	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Соединение	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
C <sub>(т)</sub> алмаз	2,37	NO <sub>2(г)</sub>	240
C <sub>(т)</sub> графит	5,74	H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	189

H <sub>2</sub> (г)	131	H <sub>2</sub> O (ж)	70
O <sub>2</sub> (г)	205	CH <sub>4</sub> (г)	186
NO (г)	210	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	229

## ГЛАВА IV. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

---

### 4.1. Скорость химических реакций. Энергия активации

---

Химическая кинетика – это наука о скоростях и механизме химических реакций.

Химическая реакция заключается в разрыве связей между атомами в молекулах субстратов и образовании новых связей в молекулах продуктов.

Скорость реакции отражает изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$V_{p-иии} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \frac{M}{л \cdot с} \quad (4.1)$$

где  $V$  – скорость реакции,  $C_1$  – концентрация субстрата до начала реакции,  $C_2$  – концентрация субстрата по окончании реакции,  $t_1$  – время начала реакции,  $t_2$  – время окончания реакции.

Для того, чтобы любое вещество вступило в реакцию с другим веществом, необходимо любым способом увеличить уровень энергии в системе.

Энергия, необходимая для протекания любой реакции, называется **энергией активации** или энергетическим барьером реакции (рис. 4.1.). Её определяют опытным путём, обозначают  $E_{акт}$  и выражают обычно в *кДж/Моль*.

Чтобы реагирующие вещества А и В образовали продукт реакции А–В или С и D, они должны преодолеть энергетический барьер реакции, на это затрачивается энергия активации ( $E_{акт}$ ).

При достижении максимальной скорости реакции вещества А и В находятся во временном переходном состоянии (активированный комплекс), который переходит в более устойчивое состояние, где могут происходить следующие изменения запаса энергии в системе:

1. Если идет реакция соединения, то запас энергии в системе становится больше, чем до реакции ( $E_1 > E_{\text{исх.}}$ ). Реакция называется эндотермической, разность энергий конечного состояния системы ( $\Delta Q_1 = E_1 - E_{\text{исх.}}$ ) равна тепловому эффекту реакции; в эндотермической реакции  $\Delta Q$  положительна.
2. Если идет реакция распада активизированного комплекса, то энергия выделяется, и запас энергии в продуктах становится меньше, чем в субстратах ( $E_2 < E_{\text{исх.}}$ ). Такие реакции называются экзотермическими, а разница энергий между конечным уровнем и исходным  $\Delta Q_2$  имеет отрицательный знак.

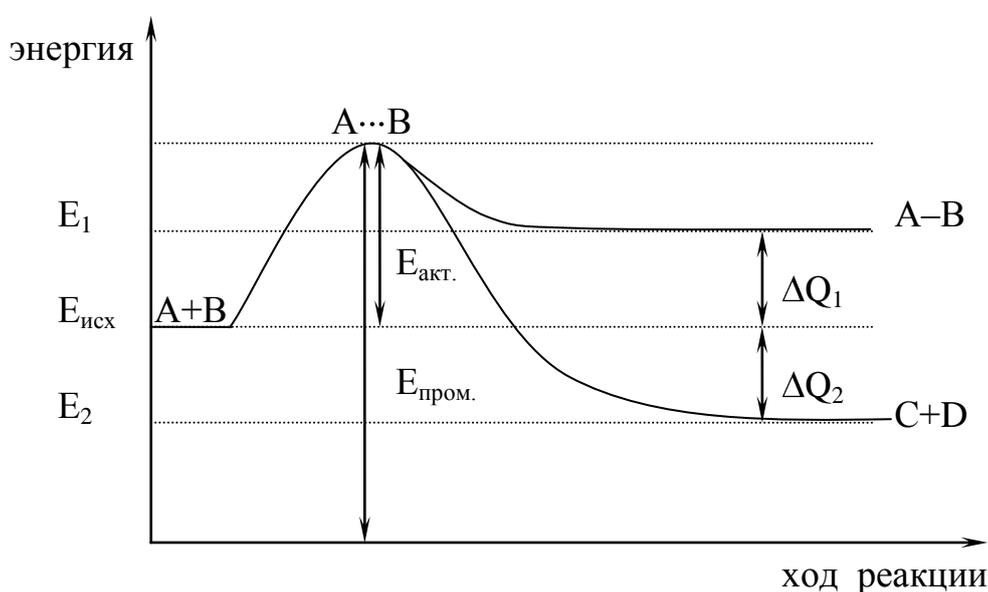


Рис. 4.1. Изменение энергии реагирующей системы.

$E_{\text{исх}}$  – исходный уровень энергии;  $E_{\text{акт.}}$  – энергия активации;  $E_{\text{пром.}}$  – запас энергии в системе в момент достижения временного переходного состояния;  $E_1$  и  $E_2$  – запас энергии в продуктах реакции;  $\Delta Q_1$  и  $\Delta Q_2$  – тепловой эффект реакции.

---

## 4.2. Зависимость скорости реакции от физических и химических факторов

---

### Влияние температуры.

По правилу Вант-Гоффа, скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов.

Математически эта зависимость выражается формулой:

$$v_2 = v_1 \cdot Q_{10}^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \text{ отсюда} \quad (4.2)$$

$$\frac{v_2}{v_1} = Q_{10}^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (4.3)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости реакции, соответственно, при начальной ( $t_1$ ) и конечной ( $t_2$ ) температурах;  $Q_{10}$  – коэффициент Вант-Гоффа или температурный коэффициент скорости реакции (показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^\circ$ ). Для большинства реакций  $Q_{10} = 2-4$ .

Преобразуем (4.3):

$$\frac{v_2}{v_1} = Q_{10}^n, \quad (4.4)$$

где  $n$  – число  $10^\circ$  интервалов в изменении температуры.

### **Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.**

Скорость реакции прямо зависит от концентрации субстратов, если ни один из них не находится в недостатке.

Основной закон химической кинетики (закон действующих масс): *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ*

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (4.5)$$

где  $[A]$  и  $[B]$  – концентрации реагирующих веществ, в М/л;  $k$  – константа скорости реакции (при  $[A]$  и  $[B]$ , равном 1 М/л,  $k$  численно равна скорости реакции:  $v = k$ ).

Константа скорости реакции  $k$  зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентрации.

Все выводы относительно зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не распространяются на твёрдые вещества. Для них скорость реакции зависит не от объёмной концентрации, а от величины поверхности твёрдого вещества. Поэтому если в реакции участвуют наряду с газообразными

или растворёнными также и твёрдые вещества, то скорость реакции зависит только от концентрации растворённых или газообразных веществ.

Так, для реакции горения угля  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$v = k \cdot [C] \cdot S \cdot [O_2] \quad (4.6)$$

где  $k$  – константа скорости,  $[O_2]$  – концентрация кислорода,  $[C]$  – концентрация твёрдого вещества (угля),  $S$  – площадь поверхности угля. Это величины постоянные. Обозначив произведение постоянных величин  $k^1$ , получим

$$v = k^1 \cdot [O_2] \quad (4.7)$$

т.е. скорость реакции пропорциональна только концентрации  $O_2$ .

---

### 4.3. Обратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

---

Реакции, которые протекают в данных условиях во взаимно противоположных направлениях, называются **обратимыми**.

Поскольку скорость химических реакций зависит от концентрации реагирующих веществ, то скорость прямой реакции ( $v_1$ ) должна быть вначале максимальной. По ходу реакции концентрация реагирующих веществ и скорость прямой реакции уменьшаются, а концентрация продуктов реакции и скорость обратной реакции ( $v_2$ ) – увеличиваются. В определённый момент  $v_1$  и  $v_2$  уравниваются.

Состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется **химическим равновесием**.

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями.

Для реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$  в состоянии равновесия  $v_1 = v_2$

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (4.8)$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (4.9)$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (4.10)$$

Преобразуя это уравнение, получаем:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (4.11)$$

где  $K$  – константа равновесия, показывающая, во сколько раз прямая реакция идёт быстрее обратной.

Состояние химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными условия реакции: концентрация, температура и давление.

Общий закон, определяющий влияние различных факторов на равновесную систему, известен под названием "принцип Ле-Шателье". Его можно сформулировать так: **если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо внешнее воздействие (изменяется температура, давление, концентрация), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие**, а именно:

- повышение концентрации реагирующих веществ смещает реакцию вправо;
- повышение концентрации продуктов смещает реакцию влево;
- повышение температуры благоприятствует эндотермической реакции;
- понижение температуры благоприятствует экзотермической реакции;
- повышение давления смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молекул газа;
- понижение давления в сторону образования бóльшего числа молекул газа.

---

#### 4.4. Каталитические системы. Катализаторы. Биологические катализаторы – ферменты

---

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов (от греч. *katalisis* – разрушение), называются каталитическими системами. **Катализаторы** – вещества, изменяющие скорость химических реакций. Обычно катализаторами называют вещества, ускоряющие химические реакции; катализаторы, замедляющие реакции, называются *отрицательными катализаторами* или *ингибиторами*. Катализаторами служат алюмосиликаты, металлы платиновой группы на носителях, серебро, никель и многие другие.

Преобладающее большинство химических реакций, происходящих в живых организмах, катализируются биологическими катализаторами – ферментами.

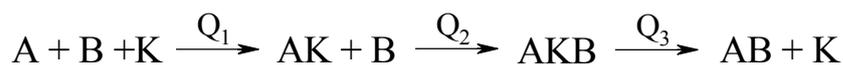
Различают два вида катализа – *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный). При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу – газовую или жидкую, между ними отсутствует граница раздела. При этом скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора. При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз; между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор – твёрдое вещество, а реагирующие вещества – газы или жидкости.

Механизм действия катализаторов заключается в следующем: образуя временные неустойчивые комплексы с субстратами реакции, они снижают энергию активации, проводя реакцию в "обход" энергетического барьера.

В отсутствие катализатора:



В присутствии катализатора (К) реакция идет через ряд промежуточных соединений (АК, АКВ):



При таком ходе реакции на все парциальные реакции в сумме требуется меньше энергии, чем энергия активации в отсутствие катализаторов:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 < E_{\text{акт.}}$$

Главное свойство катализаторов: катализатор в ходе реакции не изменяется, в состав продуктов не входит и выходит из реакции в прежнем виде и в прежнем количестве.

---

#### 4.4.1. Общие свойства ферментов.

##### Свойства и отличия от неорганических катализаторов

---

**Ферменты** – биологические катализаторы белковой природы.

В свойствах и механизме действия ферментов и неорганических катализаторов, есть как сходства, так и отличия.

1. Как неорганические катализаторы, так и ферменты, катализируют только те реакции, которые возможны по термодинамическим условиям.
2. Не меняют направления реакции и лишь ускоряют ее протекание при прочих равных условиях.
3. Не изменяют равновесие обратимой реакции, а лишь ускоряют его наступление.
4. Не входят в продукт реакции.

Отличия ферментов от неорганических катализаторов объясняются в основном их белковой природой и заключаются в следующем.

1. Они проявляют чрезвычайно высокую активность. Реакция без фермента, как правило, вообще не идущая, "мчится" со скоростью несколько тысяч актов в сек/1мол.фермента. У каталазы, например, это число составляет до млн.актов в сек/мол. Однако, есть и довольно медленно работающие ферменты, например, пепсин (десять актов в сек/мол).
2. Ферменты термолабильны, т.е. чувствительны к температуре. Скорость ферментной реакции растет согласно правилу Вант-Гоффа ( $Q_{10} = 2$ ) лишь до определенных пределов (40-45°C), а затем резко снижается за счет денатурации белка (рис. 4.2). Кривая температурной зависимости имеет 3 кардинальные точки: минимальную, оптимальную, максимальную.

Минимальная – та низкая положительная температура, при которой ферменты наиболее устойчивы и начинают проявлять свое действие (0°C – +4°C). Оптимальная – та температура, при которой скорость реакции наивысшая. Максимальная – та температура, при которой ферменты прекращают действие в результате денатурации.

3. Ферменты не требуют для своего действия присутствия сильных кислот или щелочей. Напротив, они чувствительны к изменению pH (рис. 4.3). Для большинства ферментов в организме человека оптимальное значение pH  $\approx 7$  (1). Однако есть исключения: для фермента пепсина оптимальной является кислая

среда (2); для большинства кишечных гидролаз оптимум  $pH \approx 8,2$  (3); для аргиназы печени оптимум  $pH \approx 9$  (4).

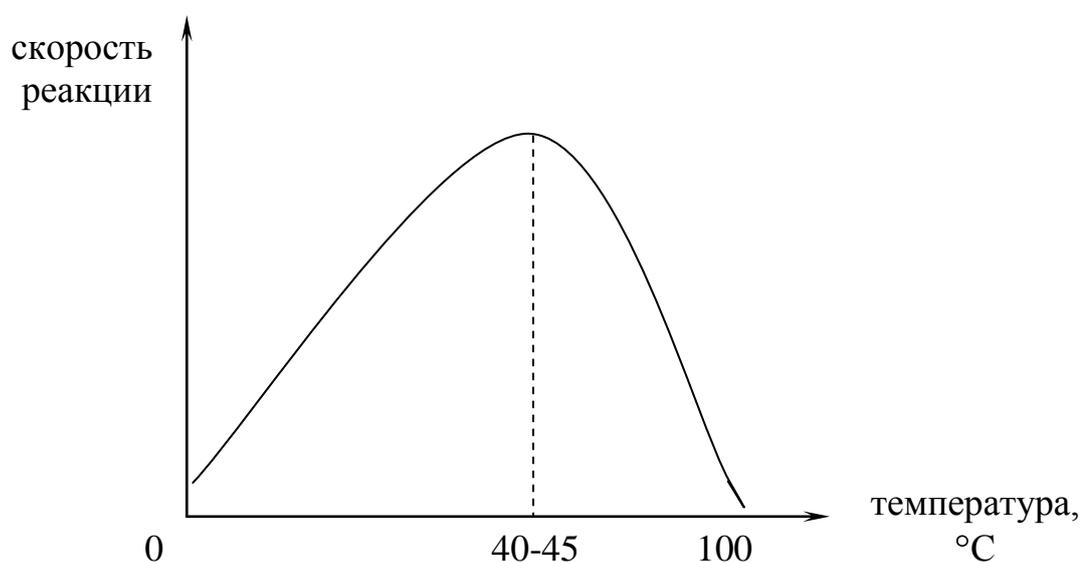


Рис. 4.2. Зависимость активности ферментов от температуры.

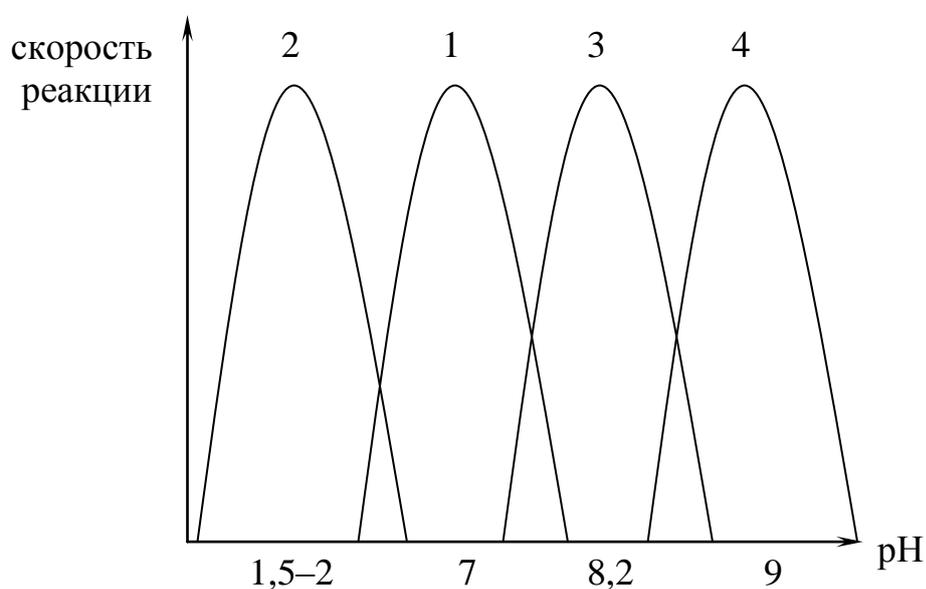


Рис. 4.3. Зависимость активности ферментов от pH среды

4. Ферменты отличает высокая специфичность или избирательность действия по типу реакции или по отношению к субстрату. Степень специфичности:

а) *абсолютная*: – один фермент действует лишь на один субстрат;

- б) *относительная* – группа ферментов или фермент действует на определенную группу веществ или на определенную химическую связь (например, пищеварительные ферменты протеазы гидролизуют пептидные связи белков; липазы – эфирные связи липидов; карбогидразы гликозидные связи углеводов);
- в) *стереоспецифичность* – фермент действует лишь на один из стереоизомеров.

Ферменты классифицируются по избирательности действия на 6 классов.

5. Активность ферментов, в отличие от неорганических катализаторов, может регулироваться разными химическими агентами, которые называются эффекторами. Эффекторы могут быть *активаторами* (повышать активность ферментов) или *парализаторами* (ингибиторами) – снижать или подавлять активность фермента.

6. Скорость ферментативной реакции зависит как от количества фермента, так и от количества субстрата. *Скорость химической реакции прямо зависит от концентрации фермента, если хватает субстрата. Скорость реакции прямо зависит от концентрации субстрата до определенного предела: до того времени, пока ее не начнет ограничивать скорость «оборота» фермента.*

Для характеристики любого фермента применяется показатель, который называется **константой Михаэлиса**. Его можно вывести из основного уравнения Михаэлиса:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (4.12)$$

где  $K_m$  – константа Михаэлиса,  $V_{\max}$  – максимально возможная скорость реакции,  $[S]$  – концентрация субстрата.

Постоянная Михаэлиса равна концентрации субстрата при скорости реакции, равной половине от максимума:

$$K_m = [S] \text{ при } V = \frac{1}{2} V_{\max} \quad (4.13)$$

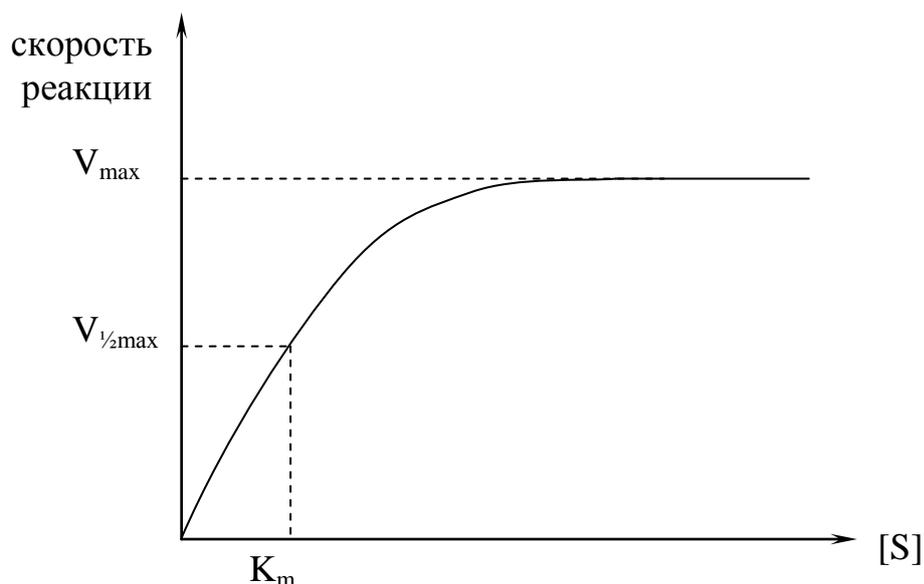


Рис. 4.4. Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата

---

#### 4.4.2. Состав и строение ферментов. Функциональные "центры"

---

Как и другие белки, ферменты бывают простыми и сложными. *Ферменты-протеины* – однокомпонентные, состоят только из аминокислот. *Ферменты-протеиды* (холоферменты) – двухкомпонентные, они содержат: протеин или апофермент (устаревшее название – ферон) и небелковую часть или кофактор (устаревшее название – агон). Роль кофактора может выполнять какой-либо ион или органическое соединение. Ионы кофактора чаще всего представлены  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , реже  $K^+$ ,  $Na^+$ . Органическими кофакторами (коферментами) часто выступают витамины.

Если небелковая часть и апофермент связаны прочно, говорят о простетической группе, если они взаимодействуют только в момент катализа, то небелковую часть называют коферментом.

Кофермент придаёт стабильность холоферменту (апоферменту); ионы металлов выполняют роль координационных центров, с которыми связаны и апофермент и кофермент.

Молекула ферментов неоднородна в функциональном отношении, а именно: имеет *активный* и *регуляторный* центры. "Центры" представляют собой участки

определенной структуры, зависящей от состава и последовательности аминокислот.

Реакция совершается на расстоянии химической связи, т.е. на локальном участке молекулы, он называется **активным центром**. Часто в составе активного центра присутствуют: аминокислота лизин (амидная группа), цистин (сульфогидрильная  $-SH$  группа), оксикислоты (гидроксильная  $-OH$  группа), дикарбоновые кислоты (карбоксильная  $-COOH$  группа), "концы" полипептидной цепи.

У ферментов-протеидов регуляторный центр и центр «узнавания» и присоединения субстрата находятся в белковой части, а непосредственно за катализ отвечает небелковая часть (кофермент).

Активный центр включает в себя контактный – "якорный" участок – место "узнавания" и присоединения фермента к субстрату и каталитический участок, осуществляющий непосредственно превращение субстрата.

Если эффектор имеет стерическое сходство (сходство в строении) с субстратом, он может присоединиться к активному центру фермента. В этом случае фермент присоединить субстрат не может – реакция тормозится. Такая регуляция называется конкурентным торможением, а эффектор – **изостерическим** (от греч. *isos* – равный, одинаковый; *stereos* – объёмный, пространственный).

Если эффектор не занимает активный центр, а присоединен к регуляторному, он называется **аллостерическим эффектором** (от греч. *allos* – другой). Он может быть как ингибитором, так и активатором.

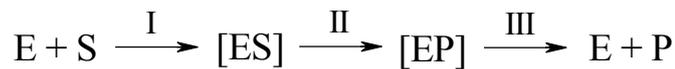
Различают также **либераторы** – вещества, которые сами не являются ни активаторами, ни ингибиторами, но влияют на эффекторы.

---

#### 4.4.3. Механизм действия ферментов. Изоферменты

---

В основе теорий, объясняющих механизм действия ферментов, лежит положение об образовании фермент-субстратного комплекса (Михаэлиса-Ментена). Фермент (E – от старого названия "энзим") "находит" субстрат (S), присоединяется к нему, превращает его в продукт (P) и выходит из реакции неизменным:



Вторая стадия и является непосредственно актом катализа; именно на ней происходит снижение энергии активации. В расшифровке этой стадии наиболее широкое признание получили следующие теории: теория сближения и ориентации; теория деформации субстрата (теория "дыбы"); теория индуцированного соответствия; теория кислотно-щелочного катализа; теория ковалентного катализа.



Как и неорганические катализаторы, ферменты ускоряют реакцию, снижая ее энергетический барьер.

Существует две теории, объясняющие специфичность действия ферментов:

- 1) *теория жёсткого химического и стерического соответствия* активного центра фермента субстрату по типу "ключ-замок" (Э.Фишер);
- 2) *теория индуцированного соответствия* по типу "кисть-перчатка" (Михаэлиса-Ментен), согласно которой структура активного центра может изменяться в ходе реакции.

**Изоферменты** – ферменты, обладающие сходной химической или функциональной активностью, но различающиеся по строению и физическим свойствам.

Например, молекулы изоферментов лактатдегидрогеназы (ЛДГ) представляют собой комбинацию из 4 субъединиц двух типов: Н типа (от англ. *heart* – сердце) и М типа (от англ. *muscle* – мышца, мускул). Сердечная мышца имеет ЛДГ, состоящую из четырёх субъединиц типа Н (НННН). ЛДГ скелетной мускулатуры, соответственно – ММММ; кроме того могут быть комбинации субъединиц Н<sub>1</sub>М<sub>3</sub>, Н<sub>2</sub>М<sub>2</sub>, Н<sub>3</sub>М<sub>1</sub>, всего пять изоформ.

**Мультиферменты** (от лат. *multium* – много) – такие системы ферментов, которые работают как "конвейер", т.е. субстрат вступает не в одну, а в несколько реакций, причём продукт одной реакции служит субстратом для другой. По слож-

ности молекулярной организации мультиферментные системы можно разделить на три группы:

- в простейших системах отдельные ферменты растворены в цитоплазме и работают независимо друг от друга, а небольшие молекулы субстратов диффундируют от одного фермента к другому;
- в других мультиферментных системах отдельные ферменты могут ассоциировать друг с другом и функционировать совместно в форме комплексов;
- к наиболее высокоорганизованным относятся мультиферментные системы, связанные с крупными надмолекулярными структурами, такими, как мембраны или рибосомы (примером такой системы может служить цепь дыхательных ферментов, осуществляющих перенос электронов от субстратов к кислороду, "встроенных" во внутреннюю мембрану митохондрий или комплекс *пируват-декарбоксилаза*, препятствующий накоплению молочной кислоты в мышцах. Этот комплекс включает три фермента, каждый из которых катализирует определенную стадию и пять кофакторов. Кофакторы представлены производными витаминов: тиамина ( $B_1$ ), липоевой кислоты, пантотеновой кислоты ( $B_3$ ), рибофлавина ( $B_2$ ), никотиновой кислоты (PP) и пиррофосфата).

Для обозначения надмолекулярного комплекса ферментов, катализирующих последовательные стадии биохимических превращений и структурных элементов клетки, принят термин "метабогон" (от греч. *metabole* – превращение). Их компартиментализация в клетке способствует одновременному протеканию химически несовместимых реакций.

---

#### 4.4.4. Классификация и номенклатура ферментов

---

В основе классификации ферментов лежит тип реакции, которую они катализируют. Классификация включает 6 классов, каждый – подклассы и подподклассы.

В классификации каждый фермент имеет четырех значный порядковый номер, обозначающий класс, подкласс, подподкласс, (например, 1.1.1.1.). Для фер-

ментов применяют тривиальные и номенклатурные названия. Тривиальное название складывается из названия субстрата с изменением окончания на "-аза". Номенклатурное название – сложное, указывает на характер действия и систематическое положение.

Разделение ферментов на классы основывается на специфичности действия по типу катализируемой реакции.

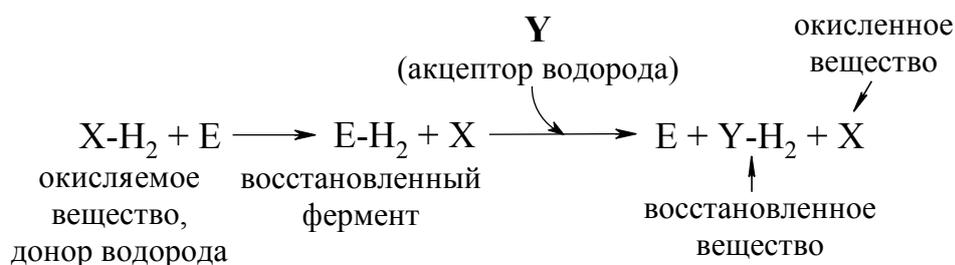
**1 класс. Оксидоредуктазы.** Катализируют окислительно-восстановительные реакции. Окисление, как известно, может происходить путём:

- отнятия водорода ( $2\text{H}$  или  $2\bar{e}$ );
- присоединения кислорода ( $+\text{O}_2$  или  $+\frac{1}{2}\text{O}_2$ )
- отнятия электрона ( $\bar{e}$ ).

Подклассы отличаются по тому, какая химическая группировка окисляется в молекуле донора. Подклассов – 19. Подклассы отличаются природой акцептора электронов, отнятых от донора.

Для обозначения ферментов оксидоредуктаз применяются термины:

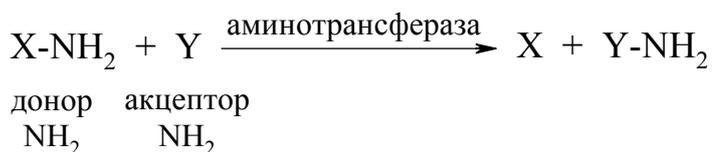
- *дегидрогеназы* (трансдегидрогеназы) – катализируют отнятие водорода. Субстрат, подвергающийся окислению, рассматривается, как донор водорода



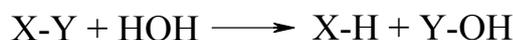
- *оксидазы*: термин применяется тогда, когда акцептором водорода (или электронов) служит  $\text{O}_2$ .
- термин "*оксигеназы*" применяется тогда, когда окисление веществ идёт путём включения кислорода в состав субстрата; если включается 1 атом кислорода, употребляется термин "*монооксигеназа*", если – молекула  $\text{O}_2$  – "*диоксигеназа*".
- если кислород включается в субстрат в составе группировки "-ОН", то фермент называется "*гидроксилаза*".

- термин "*пероксидаза*" применяется, когда акцептором электронов служит  $\text{H}_2\text{O}_2$  (перекись).

2 класс. Трансферазы – ферменты, катализирующие перенос химических групп и атомов от донора к акцептору. Класс делится на 8 подклассов, в зависимости от характера переносимой группировки: аминотрансферазы, фосфотрансферазы и т.п. Например,

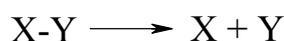


3 класс. Гидролазы – ферменты ускоряющие гидролиз, т.е. реакции разложения с участием воды; вода входит в продукты реакции:



Класс включает 11 подклассов в зависимости от характера химических связей, подвергающихся гидролизу (C–N; C=O; C–S и т.п.).

4 класс. Лиазы. Катализируют реакции распада без участия  $\text{H}_2\text{O}$ :



Включают 6 основных подклассов, также отличающихся характером химических связей, подверженных расщеплению.

5 класс. Изомеразы. Катализируют превращения изомеров друг в друга. В классе – 5 основных подклассов, различающихся по химической природе изомеров (например углеводы, кислоты) и превращаемых групп (например альдегиды, кетоны и пр.).

6 класс. Лигазы (синтетазы) – катализируют синтез сложных веществ из более простых, используя энергию гидролиза АТФ. Класс включает 5 подклассов различающихся по типу образующейся связи (C–C, C–N, C–S и т.п.).

## ГЛАВА V. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Смеси, в которых мелко раздробленные частицы одного вещества более или менее равномерно распределены между частицами другого вещества, называются **дисперсными системами** (от лат. *dispergo* – рассеиваю). Количественно преобладающее вещество называется **дисперсионной средой** ( $D_{cp}$ ), распределённое в среде вещество – **дисперсной фазой** ( $D_{\phi}$ ).

К дисперсным системам относятся резко различающиеся по химическому и фазовому составу, физическим свойствам, областям существования и применения объекты: аэрозоли (туманы, дымы, космическая пыль), золи металлов и природных минералов, донные отложения рек, морей и океанов, грунты и почвы, сырая нефть, пигменты и высокодисперсные наполнители для лакокрасочных материалов, керамические массы, цементы и бетонные смеси на их основе, мучное тесто, водо-угольные суспензии и зола от сжигания твёрдого топлива, многообразные виды пен, эмульсий и др.

Особый вид дисперсных систем – водно-дисперсные системы. В организме человека они представлены биологическими жидкостями – цитоплазма клеток, кровь, лимфа, пищеварительные соки и т.п.

---

### 5.1. Классификация дисперсных систем

---

Дисперсные системы классифицируются по следующим признакам:

1) По размеру частиц дисперсной фазы:

- **грубодисперсные системы** или **взвеси**. Размер частиц  $D_{\phi}$  от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  см; частицы различимы не вооружённым глазом, задерживаются обычными фильтрами. Взвеси делятся на **суспензии** (от лат. *suspension* – подвешивание) и **эмульсии** (от лат. *emulsus* – выдоенный). Суспензии состоят из жидкой  $D_{cp}$  и твёрдой  $D_{\phi}$ , в эмульсиях обе фазы – жидкости;
- **средне дисперсные системы** или **коллоиды** (от греч. *kolla* - клей). Размер частиц  $D_{\phi}$  от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см; частицы различимы в световом микроскопе,

задерживаются мембранными фильтрами. В свою очередь, коллоидные растворы делятся на **гидрофильные** (жидкие золи и студнеобразные гели) и **гидрофобные** (например, золи металлов). **Гели** (от лат. *gelo* – застываю) – дисперсная система с жидкой  $D_{cp}$ , в которой частицы  $D_{\phi}$  образуют пространственную структуру (сетку). Обладают некоторыми признаками твёрдых тел: способностью сохранять форму, прочностью, пластичностью. Типичные гели образуются, например, при слипании частиц зольей и имеют вид студенистых осадков. Высушиванием гелей получают хрупкие микропористые тела, называемые **аэрогелями**, например силикагель, алюмогель. **Золи** (коллоидные растворы), жидкие коллоидные системы с частицами дисперсной фазы (мицеллами), свободно и независимо друг от друга перемещающимися в процессе броуновского движения. Золи с водной  $D_{cp}$  – **гидрозоли**, с органической – **органозоли**;

- мелкодисперсные системы или растворы. Размер частиц  $D_{\phi}$  менее  $10^{-7}$  см; гомогенны, прозрачны, частицы различимы в электронном микроскопе, не задерживаются фильтрами и клеточными мембранами.

2) Другими признаками для классификации служит агрегатное состояние дисперсионной среды и дисперсной фазы (табл. 5.1.):

Таблица 5.1.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Примеры</i>
1	2	3
Газ	Газ	Воздух, смесь газов.
Газ	Жидкость	Туман; кучевые облака; пары воды в выдыхаемом воздухе; аэрозоли.
Газ	Твёрдая	Пыль в воздухе, дымы.
Жидкость	Газ	Пены, жидкости в момент закипания; газированные жидкости; $CO_2$ и $O_2$ крови.
Жидкость	Жидкость	Растворы минеральных кислот ( $HCl, H_2SO_4$ и др.); эмульсии (нефть, ли-

		пиды молока, крови, лимфы); лиозоли.
--	--	--------------------------------------

1	2	3
Жидкость	Твёрдая	Суспензии (мел, BaSO <sub>4</sub> в воде, клетки крови). Коллоиды (крахмал в воде, белки крови, куриного яйца и пр.).
Твёрдая	Газ	Губка, поролон, др. пористые материалы, хлеб, сыр.
Твёрдая	Жидкость	Влажные пористые материалы, почва.
Твёрдая	Твёрдая	Сплавы, цветные стекла, самоцветы; твёрдые золи.

Дисперсные системы бывают гомогенными и гетерогенными. Гетерогенные системы, в которых  $D_{cp}$  - газ, а  $D_{\phi}$  - жидкость, называются **аэрозолями**, системы, в которых  $D_{cp}$  и  $D_{\phi}$  – жидкости, называются **лиозолями**. Системы, в которых  $D_{cp}$  и  $D_{\phi}$  – твёрдые, называются **твёрдыми золями**.

Некоторые исследователи рекомендуют относить к дисперсным системам только гетерогенные, а гомогенные системы называть растворами.

---

## 5.2. Водно-дисперсные системы

---

Водно-дисперсными называются такие системы, в которых дисперсионная среда – вода. Водно-дисперсные системы представляют особый интерес в связи с тем, что большинство биологических сред – это водно-дисперсные системы. В них вода выполняет роль не только дисперсионной среды, но может служить и дисперсной фазой, например, в составе клеточных мембран или биополимеров.

---

### 5.2.1. Вода. Строение и свойства

---

Никакое другое вещество не встречается на земле в таком количестве, как вода (3/4 поверхности земли занято водой), тело человека примерно на 70% состоит из воды. Вода – самое привычное для нас и распространённое вещество.

По химической природе вода это – оксид водорода или гидрид кислорода –  $H_2O$ . Вода – светлая прозрачная жидкость, бесцветная в тонких слоях, голубовато-зелёная – в толстых слоях. Физические свойства воды используют при определении многих физических констант и единиц измерения. Температура замерзания воды принята за  $0^\circ C$ , а температура кипения воды при 1 атм принята за  $100^\circ C$ . Единица объёма в метрической системе выбрана так, что  $1\text{ см}^3$  воды при  $t=3,98^\circ C$  (температура, при которой вода обладает наибольшей плотностью) весит 1 г.

С научной точки зрения вода – это самая необычная, самая загадочная жидкость. Прежде всего, никакое другое вещество не находится одновременно в трёх состояниях: жидком, твёрдом, газообразном. Трудно назвать какое либо её свойство, которое не было бы аномальным. Её поведение при изменении температуры, давления и других факторов существенно отличается от состояния других жидкостей, свойства которых сходны и могут быть объяснены общими физическими принципами.

- Из всех удивительных свойств воды наименее известна, вероятно, ее способность образовывать чрезвычайно прочную поверхностную пленку за счет очень сильного взаимного притяжения молекул ее самых верхних слоев. Сила поверхностного натяжения воды достаточно велика для того, чтобы водные насекомые могли жить на поверхности воды, никогда не погружаясь в неё (как водомерки), или прикрепляются к водной плёнке снизу (как улитки, или личинки разных насекомых). Чем чище вода, тем труднее разорвать поверхностную плёнку. Учёные подсчитали: чтобы разорвать столбик абсолютно чистой воды диаметром 2,5 см, нужна сила, равная 95 тоннам.
- Сравним простейшие свойства воды – температуру замерзания и кипения с таковыми родственных с ней гидридов VI группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (табл. 5.2.).

Если бы общие закономерности в изменении свойств выполнялись и для воды, то она замерзала бы при  $t = -100^\circ C$  и кипела бы при  $t = -76^\circ C$ .

- Известна аномалия плотности воды. Она двоякая. При таянии льда плотность увеличивается, достигает максимума при  $t=+4^\circ C$ , затем уменьшается с повы-

шением температуры, тогда как в обычных жидкостях плотность *всегда* уменьшается с повышением температуры.

Таким образом, плотность воды больше плотности льда ( $0,9 \text{ г/см}^3$ ), благодаря этому лёд плавает на поверхности воды, вода в реках не вымерзает до дна и т.д. Обычно при плавлении плотность жидкости меньше, чем у кристалла примерно на 2-3%, тогда как плотность воды превышает плотность льда на 10%, т.е. “скачок” плотности при плавлении льда аномален не только по знаку, но и по величине.

Таблица 5.2.

Температуры кипения и плавления гидридов элементов VI группы

Вещество	$T_{\text{плавления}}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кипения}}, \text{ } ^\circ\text{C}$
$\text{H}_2\text{Te}$	-51	-2
$\text{H}_2\text{Se}$	-65,7	-41,4
$\text{H}_2\text{S}$	-85,6	-60
$\text{H}_2\text{O}$	теоретически	
	-100	-76

- Ещё один пример аномалии воды: сжимаемость под давлением. Обычно сжимаемость жидкости растёт с температурой (менее плотные жидкости легче сжать). Вода обнаруживает такое нормальное поведение только при высоких температурах. При низких температурах сжимаемость воды аномально увеличивается, таким образом, минимум сжимаемости приходится на температуру  $+45^\circ\text{C}$ .
- Самая “сильная” аномалия воды – изменение её теплоёмкости. Для большинства веществ теплоёмкость жидкости после плавления кристалла увеличивается не более чем на 10%. При плавлении льда теплоёмкость повышается в 2 раза (от 9 до 18 кал/моль·град). Недаром холод ощущается при таянии снега сильнее, чем при лёгком морозе. Такого огромного скачка теплоёмкости при плавлении не наблюдается ни у одного из известных веществ. Ещё более возрастает теплоёмкость при переохлаждении воды, т.е. при особом способе ох-

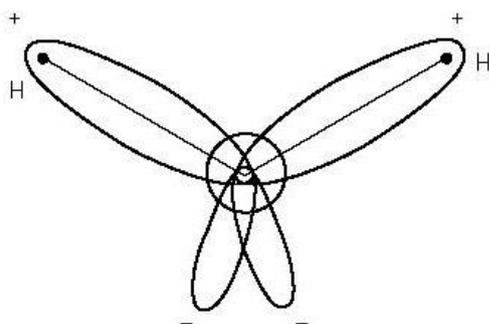
лаждения, когда вода остаётся в жидком состоянии при температуре ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Минимум теплоёмкости воды наблюдается при  $t=35^{\circ}\text{C}$ , да и само значение теплоёмкости ( $4,2 \text{ Дж/г}\cdot\text{кал}$ ) намного больше, чем у обычных жидкостей. Это тоже важно для жизни, недаром температура нашего тела удерживается около минимума теплоёмкости.

Необычные свойства воды объясняются спецификой её структуры и перестройки её под воздействием изменяющихся условий.

Дать точное описание структуры воды – сложная задача, нерешённая до сих пор. Ограничимся наиболее простым описанием, содержащим те положения, которые не оспариваются, а принимаются разными исследователями.

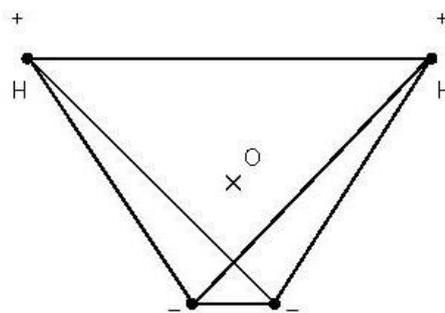
Ещё в 1904 г. У. Сазерленд пришёл к выводу, что жидкая вода построена из частиц  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_4$ , и т.д., которые он назвал дигидролем, тригидролем и т.д. В дальнейшем методы рентгеноструктурного анализа показали, что вода – довольно упорядоченная жидкость, молекулы которой связаны водородными связями. Эта точка зрения общепринята, разногласия между учёными касаются в основном устройства этой сетки. Сетка водородных связей, охватывающих все молекулы воды, является основой структуры воды. Водородная связь слабее, чем одинарная ионная или ковалентная связь.

В строении молекулы воды заложена причина или предпосылка для образования водородной связи. Молекула воды – диполь. Полярность объясняется тем, что каждый атом водорода и атом кислорода имеют по одному общему электрону. Поэтому у атомов водорода создаётся избыток положительных зарядов, а у атомов кислорода преобладает электроотрицательность. В целом молекула воды электронейтральна. В газообразном состоянии молекула воды имеет строение равнобедренного треугольника с углом между валентными связями, равными  $104,5^{\circ}$ . Н. Бьеррум предложил модель воды, в которой четыре точечных заряда оказываются в вершинах тетраэдра; их величина и расстояния между ними соответствуют таковым в газовой фазе (рис. 5.1.).



а)

Положение облаков положительного и отрицательного заряда



б)

Тетраэдрическая модель: в вершинах правильного тетраэдра расположены два положительных (в центрах атомов водорода) и два отрицательных точечных заряда. Атом кислорода находится в центре тетраэдра.

Рис. 5.1. Модели молекулы воды.

Поскольку каждая молекула воды имеет 2 атома водорода и 2 не поделенные электронные пары, она может образовать 4 водородные связи.

Тетраэдрическое расположение поделённых и не поделённых электронных пар обуславливает тетраэдрическое направление этих четырёх связей в пространстве и приводит к образованию характерной кристаллической структуры льда. Эта структура представляет собой сетку водородных связей: в узлах сетки находятся молекулы воды, а её ребра образованы водородными связями. В каждом узле сетки сходятся 4 связи, поэтому сетка называется **четверной**, или **четырежды координированной**, или **тетраэдрической**. Эта структура, в которой каждая молекула окружена только четырьмя ближайшими соседними частицами, весьма ажурна, поэтому лёд является образованием с аномально низкой плотностью. Для сравнения: число ближайших соседей у каждой молекулы в простых кристаллических веществах равно 12, а в простой жидкости уменьшается до 10,6, что и предопределяет уменьшение плотности при плавлении. Если бы молекулы воды во

льду были плотно упакованы, его плотность составила бы  $1 \text{ г/см}^3$ , на самом деле плотность льда около  $0,9 \text{ г/см}^3$ .

При внешнем воздействии, например, при повышении давления сетка водородных связей во льду не разрушается, а перестраивается, сохраняя свою тетраэдрическую координацию. Более выгодным оказывается не разорвать водородные связи, а сохранить их, лишь деформируя сетку, несколько изменяя углы между связями. Сейчас известно 10 форм льда, устойчивых при высоком давлении. Они отличаются формой "сетки".

При плавлении льда сетка водородных связей не разрушается, но кристаллический порядок нарушается. Молекулы воды сближаются, поэтому плотность воды превышает плотность льда. Максимальная плотность достигается при  $t=+4^\circ\text{C}$  ( $1,0 \text{ г/см}^3$ ), лишь при  $t^\circ \geq 4^\circ\text{C}$  нормальное расширение, вызванное ускорением молекулярного движения, превосходит этот эффект и начинается обычное уменьшение плотности с повышением температуры. Сетка водородных связей в воде существует на всём температурном интервале существования жидкости – от точки плавления до точки кипения.

### **Вода, как реагент**

Высокая полярность воды объясняет её высокую диэлектрическую проницаемость. Для воды она равна 80 (для сравнения: для этанола – 24). Это значит, что силы сцепления в веществе, помещённом в воду, ослабляются до 80 раз. Таким образом, вода является прекрасным растворителем.

Химические превращения происходят в растворах или в атмосфере, где всегда присутствует некоторое количество воды. опыты, проводимые химиками в специально осушенной среде, приводят к выводу о том, что вода, содержащаяся в воздухе, играет роль катализатора. Тщательно высушенные вещества либо вовсе теряют способность реагировать друг с другом, либо требуют участия катализаторов. Например, тщательно высушенные газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  не образуют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а тот в свою очередь не диссоциирует на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ; щелочные металлы не реагируют ни с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ни с галогенами, в хорошо высушенном кислороде  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  не горят.

Осушенные и хранящиеся в запаянных ампулах жидкости начинали кипеть при более высоких температурах: бензол – на 26°, этиловый спирт – на 60°, ртуть – на 100° выше, чем при обычных условиях. Эти и другие примеры доказывают действие воды, как катализатора химических реакций.

Влажность воздуха (степень насыщения его водными парами) влияет, как известно, на сохранность вещей и материалов. Для изделий из металлов рекомендуется низкая относительная влажность: 20-30%, из дерева – 50-55%. Резкое усиление коррозии металлов наблюдается при снижении температуры воздуха, т.к. происходит конденсация воды на поверхности металла.

Для человека комфортной является относительная влажность 40-60%, при этом высокая влажность воздуха ухудшает переносимость низкой и высокой температуры.

**Гигроскопичность** – свойство веществ поглощать воду. Гигроскопичность тем выше, чем больше растворимость. Это свойство имеет практическое значение: например, для приготовления пиротехнических изделий не используют гигроскопические соли, такие, как нитраты Mg, Ca, Mn, Al, Na, а используют менее растворимый и гигроскопичный нитрат K.

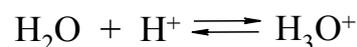
Ионы металлов в водных растворах гидратированы, т.е. окружены оболочкой из молекул воды. Вода может быть связана с металлом координационными связями (*координационная вода*) или заполнять пустоты в кристаллической решётке соли (*кристаллизационная вода*).

Вода – не только растворитель и катализатор, но и непосредственный участник реакций. С позиций протолитической теории кислот и оснований, вода – это амфотерное соединение, т.е. может отщеплять протоны, как кислота, и присоединять протоны, как основание.

как кислота:

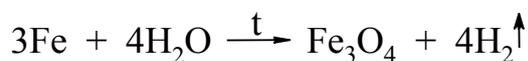
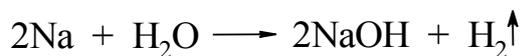


как основание:

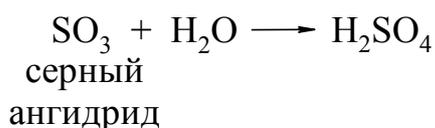


Вода в химических реакциях ведёт себя, как амфолит.

1. Реагирует со многими металлами с выделением водорода. С активными (щелочными, щёлочеземельными) реакция протекает при обычных условиях, с менее активными – при высокой температуре.



2. Вода реагирует при обычных условиях со многими кислотными и основными оксидами, образуя, соответственно, кислоты и основания.



3. При взаимодействии с солями, кислотами и основаниями вода образует гидраты и кристаллогидраты (см. 5.2.3.).
4. В органической химии известно большое число реакций, протекающих с участием воды или гидроксид-иона. Они называются реакциями **гидролиза**. В организме происходит гидролиз полимеров (белков и полисахаридов), липидов. На гидролизе природных полимеров основаны целые отрасли промышленности (получение глюкозы из клетчатки, этилового спирта, кормовых дрожжей и др.).
5. В некоторых реакциях вода присоединяется к молекуле органического соединения, давая новое вещество. Это – реакции **гидратации**. В организме так образуются, например, яблочная и аконитовая кислоты.

Вода служит сырьём для получения промышленного водорода. Процесс электролиза воды используют для получения водорода и кислорода высокой чистоты.

---

## 5.2.2. Биологические функции воды

---

Вода – главный компонент живых клеток и той среды, в которой живёт человек. Содержание воды в организме человека в зависимости от возраста состав-

ляет до 75% , в крови и почках превышает 80%. Это указывает на необходимость воды для жизнедеятельности каждой клетки и организма в целом. Вода выполняет следующие функции:

- растворителя и среды, в которой протекают химические реакции;
- стабилизатора структуры веществ и водно-дисперсных систем (ДНК, белка, мембран);
- регулирование теплового баланса (сохранение, отдача и распределение тепла в организме);
- поддержание внутриклеточного давления и тургора (механическая, гидратационная функция);
- реагента в реакциях гидролиза и гидратации;
- транспортную функцию при переносе веществ, как на уровне отдельной клетки, так и на уровне организма.

---

### 5.2.3. Растворы. Растворимость веществ. Концентрация растворов

---

Растворы – очень важное состояние вещества; они имеют большое значение для промышленности и для существования организмов. Среда, в которой появились и эволюционировали живые организмы – водный раствор, вода океанов. Этот раствор содержит тысячи компонентов: ионы металлов и неметаллов, комплексные неорганические ионы, различные органические вещества. Выйдя на сушу и поднявшись в воздух, живые организмы сохранили водные растворы в виде матрикса цитоплазмы, плазмы крови и межклеточных жидкостей, содержащих необходимый запас ионов и молекул.

**Раствором** или **истинным раствором** называется гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или большего числа компонентов, которые раздроблены до размеров ионов или молекул. В растворах различают одно вещество - *растворитель* и другие вещества (одно или несколько) – *растворённые вещества*.

*Растворителем* принято называть компонент раствора, находящийся в том же агрегатном (структурном) состоянии, что и раствор. Растворы бывают жидкими, твёрдыми и газообразными. Здесь мы рассмотрим жидкие водные растворы, т.е. гомогенные системы, где растворителем служит вода.

При взаимодействии с водой вещества образуют либо гидратированные молекулы (молекулярные растворы), либо гидратированные ионы (ионные растворы). Разные ионы гидратируются разным количеством молекул воды. Например, ионы натрия притягивают к себе 11 молекул воды, а ионы калия – 4 молекулы воды.

Растворение – это не просто механическое смешение компонентов, это сложный физико-химический процесс. Это доказывается экспериментальными фактами. Так, растворение любого вещества сопровождается выделением или поглощением теплоты, что характерно для химических реакций. Например, при растворении газообразного аммиака ( $\text{NH}_3$ ) выделяется теплота (34 кДж/Моль), а при растворении хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) теплота поглощается (14,8 кДж/Моль).

При растворении некоторых веществ получают окрашенные растворы, что обусловлено химическим взаимодействием растворённого вещества с водой. Например, безводный сульфат меди ( $\text{CuSO}_4$ ) – бесцветное вещество, раствор же его в воде имеет голубую окраску. Смешение компонентов раствора сопровождается иногда изменением объёма. Так если смешать 100 мл безводной фосфорной кислоты и 100 мл воды, получится не 200 мл, а 195 мл раствора. Приведённые примеры указывают на то, что растворение веществ нельзя считать простым физическим распределением в инертной среде, при растворении имеет место химическое взаимодействие растворителя с растворённым веществом. Поэтому **растворы** можно определить, как **гомогенные водно-дисперсные системы, в которых присутствуют растворённое вещество, растворитель и продукты их взаимодействия.**

Продуктами взаимодействия растворителя с растворёнными веществами являются **сольваты**, а процесс их образования называется **сольватацией**. Частный случай сольватации – **гидратация**, т.е. взаимодействие растворённых веществ с

водой, в результате которого образуются **гидраты**. Большинство сольватов, в т.ч. и гидраты, – малоустойчивые соединения. Однако некоторые гидраты удерживают воду даже в твёрдом кристаллическом состоянии, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (железный купорос). Такие вещества называются **кристаллогидратами**.

При растворении любого вещества идут два взаимно противоположных процесса: растворение и кристаллизация. Чем концентрированнее раствор, тем более равновесие между этими процессами сдвинуто в сторону кристаллизации. Раствор, в котором скорость растворения равна скорости кристаллизации, называется *насыщенным*. В насыщенном растворе при данных условиях находится максимально возможное количество растворённого вещества, поэтому концентрация насыщенного раствора – это показатель растворимости данного вещества. Количественно **растворимость (коэффициент растворимости)** *выражается массой вещества, которое может раствориться в 100 г воды при данной температуре*.

Раствор, концентрация которого выше предела растворимости данного вещества, называется **пересыщенным**. Такие растворы крайне неустойчивы, растворённое вещество выпадает в осадок даже при лёгком встряхивании сосуда с раствором.

Раствор, концентрация которого ниже предела растворимости данного вещества, называется **ненасыщенным**.

Полезно знать примерную растворимость веществ, наиболее широко применяющихся в лабораторных анализах. Когда говорят, что вещество “растворимо”, подразумевают, что его растворимость превышает 1 г в 100 мл; когда говорят, что вещество “не растворимо”, это значит, что растворимость его не превышает 0,1 г в 100 мл; вещества с растворимостью в этих пределах или близких к ним, называют “умеренно растворимыми”.

Растворимы:

- все соли азотной кислоты (нитраты);
- все соли уксусной кислоты (ацетаты);
- все хлориды, бромиды, иодиды, кроме соединений Ag, Hg и Pb;

- соли серной кислоты (сульфаты), кроме Ba, Sr, Pb;
- все соли Na, K, NH<sub>4</sub>, кроме некоторых комплексных;
- кислые соли угольной (карбонаты) и фосфорной (фосфаты) кислот.

Практически нерастворимы:

- все гидроокиси, кроме гидроокисей щелочных металлов, NH<sub>3</sub> и Ba;
- все средние соли угольной и фосфорной кислот, кроме соответствующих солей щелочных металлов и аммония;
- все соли сернистой кислоты (сульфиды), кроме сульфидов щелочных металлов.

Наконец, существуют не только “практически”, но и истинно не растворимые вещества, например, сульфид ртути HgS. Насыщенный раствор этого вещества содержит 1 молекулу в 125 л раствора.

### Способы выражения концентрации растворов

Количественный состав раствора принято выражать через безразмерные величины (доли) и размерные величины (концентрации). Наиболее распространённой при практическом использовании в технике, быту, лабораторных исследованиях является массовая доля.

**Массовая доля ( $\omega$ )** это отношение массы растворённого вещества **B** ( $m_B$ ) к массе раствора  $m$ :

$$\omega = \frac{m_B}{m} \quad (5.1.)$$

Массовая доля – безразмерная относительная величина. Её размерное выражение – концентрация раствора.

**Концентрация** показывает отношение массы или количества растворённого вещества к объёму раствора, т.е. количество растворённого вещества в определённом объёме раствора. Существуют следующие способы выражения концентрации.

#### 1. Процентная концентрация:

- а) весовая – число граммов вещества в ста граммах раствора (г/100г);

б) объёмная – количество объёмов растворённого вещества в ста объёмах раствора (мл/100мл).

2. **Молярная концентрация** – отношение числа молей растворённого вещества к объёму раствора, выраженному в литрах. Обозначается: **М/л** (моль/литр) или “**М**”.

3. **Нормальная концентрация** или **эквивалентная концентрация** (нормальность) указывает на количество грамм-эквивалентов<sup>1</sup> вещества в одном литре раствора (г-экв/л). Нормальность обозначают “**н**” или “**N**”. Грамм-эквивалент определяется:

а) для кислот – отношением моля кислоты к её основности. Например: для

$$\text{HCl} = \frac{36,5}{1}; \text{ для } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2} = 49;$$

б) для щелочей – отношением моля к валентности щелочного металла. На-

$$\text{пример: для } \text{NaOH} = \frac{40}{1} = 40; \text{ для } \text{Ca(OH)}_2 = \frac{74}{2} = 37;$$

в) для солей – отношением моля к произведению количества атомов металла

$$\text{на его валентность. Например: для } \text{NaCl} = \frac{58,5}{1 \times 1} = 58,5; \text{ для } \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{142}{1 \times 2} = 71;$$

$$\text{для } \text{Ca}_3\text{PO}_4 = \frac{215}{3 \times 2} = 35,8.$$

На практике приходится оперировать с разбавленными растворами : 0,1(деци-); 0,01(сан-); 0,001(мили-) молярными (М) или нормальными (н).

Для выражения концентрации применяют также **титр раствора** (Т). Это масса растворённого вещества (г) в 1мл (см<sup>3</sup>) раствора.

---

#### 5.2.4. Явления диффузии и осмоса

---

**Диффузией** (от лат. *diffusio* – распространение) называется **самопроизвольное проникновение частиц одного вещества между частицами другого** (газов,

---

<sup>1</sup> эквивалент – такое количество вещества, которое без остатка соединяется с одним молем атомов водорода или заменяет его в его соединениях; эквивалентная масса – масса эквивалента, выраженная в граммах

жидкостей, твёрдых веществ), в результате беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов или коллоидных частиц. В применении к растворам, диффузия – это самопроизвольное распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя. Диффузию удобно наблюдать, поместив в воду кристаллики окрашенной соли.

Диффузное перемещение частиц вещества происходит по градиенту концентрации, т.е. в сторону меньшей концентрации до выравнивания концентрации частиц по всему объёму раствора.

В живых организмах имеет место проникновение веществ в клетку и из неё путем диффузии, однако, оно ограничено наличием плазматических мембран. В таких случаях возможно движение веществ путём осмоса.

**Осмоз** – направленное одностороннее движение веществ (растворитель) через полупроницаемую мембрану, в которую заключен раствор.

Явление осмоса демонстрируется с помощью прибора осмометра (рис. 5.2.) Поступление растворителя через мембрану внутрь осмометра создаёт давление раствора на мембрану. Диффузия растворителя идёт в обоих направлениях, но по градиенту концентрации (внутри) скорость движения выше, чем против. При выравнивании скорости движения растворителя через полупроницаемую мембрану достигается *осмотическое равновесие*. Сила, вызывающая осмос, называется *осмотическим давлением*. Её мерой является гидростатическое давление, оказываемое столбом жидкости с высотой  $h$  (рис. 5.2.).



Рис. 5.2. Осмометр

**Осмотическое давление** измеряется в атмосферах и определяется по формулам:

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C \text{ – для не электролитов} \quad (5.2.)$$

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C \cdot i \text{ – для электролитов,} \quad (5.3.)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $0,082 \frac{\text{атм} \cdot \text{л}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$ ;  $T$  – температура опыта, °К;  $C$  – концентрация растворенного вещества, г/моль;  $i$  – изотонический (изоосмотический) коэффициент. Коэффициент  $i$  определяется для каждого раствора экспериментальным путём; для наиболее распространённых в природе солей, оснований, кислот он определён и в достаточно разбавленных растворах он равен 2-3.

$P_{\text{осм}}$  большинства клеток организма человека = 7,5-8,1 атм., бывает увеличение до 15-20 атм. в местах воспаления (опухоли).

Явления диффузии и осмоса играют существенную роль в жизнедеятельности, определяя возможность обмена веществ через мембраны клеток, обладающие избирательной проницаемостью. Основные механизмы передвижения веществ через мембраны – это облегчённая диффузия и активный транспорт.

Функции живой клетки зависят от осмотического давления окружающих жидкостей. По отношению к содержимому клетки внешние растворы могут быть: изотоническими, гипотоническими, гипертоническими (изо -, гипо -, гиперосмотическими).

Функции живой клетки зависят от осмотического давления окружающих жидкостей. По отношению к содержимому клетки внешние растворы могут быть: изотоническими, гипотоническими, гипертоническими (изо -, гипо -, гиперосмотическими).

**Изотонический раствор** – такой, концентрация и осмотическое давление которого равны концентрации и осмотическому давлению внутриклеточной среды. В изотонических растворах клетки находятся в состоянии тургора. **Тургор** – напряженное состояние клеточных мембран за счет тургорного давления, т.е. давления клеточного содержимого на мембрану. Так, изотоническим раствором по отношению к клеткам крови является плазма, или так называемый физиологический раствор (0,9% NaCl).

**Гипотонический раствор** – такой, концентрация и осмотическое давление которого ниже, чем у содержимого клетки. При выполнении физической нагрузки определённой интенсивности в мышечных клетках повышается концентрация молочной кислоты. За счёт разности осмотического давления в клетке и межклеточной жидкости в клетку поступает вода, мембрана клеток растягивается. Давление набухших клеток на нервные окончания вызывает ощущение боли. В гипотоническом растворе возможен механический разрыв внешней мембраны клетки. Подобное явление, происходящее с эритроцитами, называется гемолизом.

**Гипертонический раствор** – такой, концентрация и осмотическое давление которого выше, чем у содержимого клетки. В гипертоническом растворе за счёт потери клеткой воды происходит “сморщивание” клетки, наступает состояние плазмолиза, т.е. отставания цитоплазмы от внешней мембраны.

При введении человеку в виде инъекций каких либо лекарственных препаратов следует учитывать, что их растворы должны быть изотоничны или слабо гипотоничны.

---

### 5.2.5. Электролитическая диссоциация. Электролиты

---

Известно, что некоторые вещества при растворении проводят электрический ток. Они называются **электролитами**, в отличие от неэлектролитов, которые не проводят электрический ток в тех же условиях.

Различия между этими группами веществ были впервые объяснены шведским учёным Аррениусом С.А.(1887 г.) в его теории **электролитической диссоциации**. Суть её сводится к следующим положениям:

- электролиты при растворении в воде распадаются на положительные и отрицательные ионы (диссоциируют). Их свойства отличны от свойств образовавших их атомов и молекул;
- в электрическом поле положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду;

- диссоциация обратимый процесс. Наряду с диссоциацией происходит образование молекул из ионов (ассоциация). В растворе одновременно находятся как ионы, так и недиссоциированные молекулы. Поэтому схематически уравнение диссоциации можно изобразить так:



Различные электролиты диссоциируют в разной степени. Степень диссоциации зависит как от свойств вещества, так и от условий: концентрации вещества, температуры, природы растворителя.

Отношение числа диссоциированных молекул к исходному числу молекул, называют **степенью электролитической диссоциации** и обозначают  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{N^1}{N} = \frac{[A^+]}{[AB]} = \frac{[B^-]}{[AB]} \quad (5.4)$$

где  $N^1$  – число диссоциировавших молекул;  $N$  – исходное число молекул в растворе;  $[A^+]$ ,  $[B^-]$ ,  $[AB]$  – молярные концентрации ионов и исходного электролита.

**Более точная характеристика диссоциации электролита – это константа диссоциации, независящая от концентрации электролита**

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (5.5)$$

Степень диссоциации выражается дробью или в %. Степень диссоциации неэлектролитов = 0. Условно электролиты делят на сильные ( $\alpha > 30\%$ ), средней силы ( $3\% < \alpha < 30\%$ ), слабые ( $\alpha < 3\%$ ). Такое деление условно, поскольку степень диссоциации зависит от концентрации электролита и температуры раствора и вследствие этого может меняться в широких пределах.

Из неорганических соединений к сильным электролитам относятся кислоты: хлороводородная (HCl), бромоводородная (HBr), иодоводородная (HI), хлорная (HClO<sub>4</sub>), азотная (HNO<sub>3</sub>), марганцовая (HMnO<sub>4</sub>), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и др., большинство солей, основания щелочных и щелочноземельных металлов (щёлочи). Слабые электролиты представлены водой, пероксидом водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), кислотами:

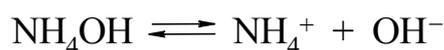
угольной ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), сероводородной ( $\text{H}_2\text{S}$ ), кремниевой ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), сернистой ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), азотистой ( $\text{HNO}_2$ ), цианистоводородной ( $\text{HCN}$ ), фосфорной ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), борной ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

С позиций теории электролитической диссоциации, для кислот, оснований, солей приняты такие определения:

1. Кислоты – такие электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют на протон водорода и анион кислотного остатка, т.е. служат донором протона водорода:



2. Основания (щёлочи) – диссоциируют с образованием гидроксид-иона или других акцепторов протонов:



3. Соли – вещества, диссоциирующие на катион металла или другого основного остатка и анион кислотного остатка.



Вещества, которые при диссоциации образуют как ионы водорода, так и гидроксид-ионы, называются **амфотерными электролитами** или **амфолитами**. К таким соединениям относятся гидроксиды цинка ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), хрома ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), и многие другие. Например, диссоциация  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  может протекать так:

по основному механизму:



по кислотному механизму:



В организме амфолиты представлены аминокислотами и белками. Их диссоциация и амфотерные свойства иллюстрированы схемами в гл. 9.

---

### 5.2.6. Электролитическая диссоциация воды.

---

---

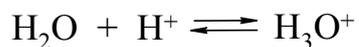
## Водородный показатель pH. Буферные системы

---

Электролитическая диссоциация воды протекает согласно схеме:



точнее: за счёт гидратации  $\text{H}^+$  образуются ионы гидроксония



Обычно принято употреблять символ  $\text{H}^+$  вместо  $\text{H}_3\text{O}^+$  и говорить об ионе водорода, а не гидроксония.

Вода – очень слабый электролит:  $K_{\text{H}_2\text{O}}=1 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> при 25°C; диссоциирует одна из  $550 \cdot 10^6$  молекул. В абсолютно чистой воде концентрация  $\text{H}^+$  равна концентрации  $\text{OH}^-$ , т.е. среда нейтральная. Абсолютное значение концентрации ионов легко рассчитать:

$$K_{\text{равн}}=[\text{H}^+][\text{OH}^-]=[\text{H}^+]^2, \text{ отсюда } [\text{H}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Иными словами, нейтральная реакция воды обусловлена концентрацией ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , равной  $10^{-7}$  моль/л.

Растворы и биологические среды по кислотно-основным свойствам обычно подразделяют на кислые, нейтральные и щелочные. Это лишь качественная характеристика кислотности (основности) среды. Для количественной характеристики можно использовать молярную концентрацию ионов водорода. Однако абсолютная величина концентрации ионов представляет собой отрицательную величину такого высокого порядка (см. выше), что использование её неудобно. Для этого принята условная величина – так называемый “водородный показатель” – pH (лат. *potentia, power hydrogen* – “сила” водорода, Сёренсен П.Л., 1909).

**pH** – десятичный логарифм концентрации ионов водорода (выраженной в г-ионах на литр), взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

pH чистой воды равен 7, что характеризует нейтральную среду. При растворении кислот, естественно, возрастает концентрация  $\text{H}^+$ , а при подщелачивании, напротив, происходит связывание  $\text{H}^+$  и снижение концентрации этих ионов. Ины-

ми словами подкисление сопровождается снижением рН, а растворение оснований – повышением рН. Шкала рН приведена в таблице 5.3.

Значения рН растворов можно экспериментально определить при помощи **кислотно-основных индикаторов** – веществ, которые изменяют окраску в зависимости от концентрации водородных ионов. Интервалы рН, в которых изменяют окраску наиболее часто применяемые индикаторы, приведены в таблице 5.4. Удобны в употреблении индикаторные бумажные полоски – универсальный индикатор рН, позволяющие определять рН с точностью до единицы рН. Наиболее точен метод потенциометрии, на котором основано действие приборов рН-метров.

В клетках и биологических средах человека в норме поддерживается равновесие реакций образования кислых и щелочных продуктов, что обеспечивает очень узкий диапазон колебаний рН: 7,3 – 7,4 (за редким исключением, например, рН желудочного сока равен 1,5 - 2).

Таблица 5.3.

Шкала значений рН

$H^+$ , М	рН	$OH^-$ , М	рОН	Характер среды
$10^0$	0	$10^{-14}$	14	Сильно кислая
$10^{-1}$	1	$10^{-13}$	13	
$10^{-2}$	2	$10^{-12}$	12	
$10^{-3}$	3	$10^{-11}$	11	
$10^{-4}$	4	$10^{-10}$	10	
$10^{-5}$	5	$10^{-9}$	9	Слабо кислая
$10^{-6}$	6	$10^{-8}$	8	
$10^{-7}$	7	$10^{-7}$	7	Нейтральная
$10^{-8}$	8	$10^{-6}$	6	Слабо щелочная
$10^{-9}$	9	$10^{-5}$	5	
$10^{-10}$	10	$10^{-4}$	4	
$10^{-11}$	11	$10^{-3}$	3	
$10^{-12}$	12	$10^{-2}$	2	Сильно щелочная

$10^{-13}$	13	$10^{-1}$	1	
$10^{-14}$	14	$10^1$	0	

Поддержание постоянства рН клеток и жидких сред, особенно крови – необходимое условие нормальной работы биологических катализаторов – ферментов (см. гл. 3). При некоторых патологических состояниях происходит снижение рН клеток или крови – **ацидоз** (от лат. *acidus* – кислый), или повышение – **алкалоз** (от лат. *alkalis* – щёлочь). У спортсменов при выполнении тяжёлой работы происходит накопление в мышцах молочной кислоты, что сопровождается “закислением” клеток, изменениями в ходе биохимических процессов и ведёт к снижению работоспособности. Способность клеток мышц нейтрализовать молочную кислоту обуславливает, в большой степени, такое качество, как выносливость в определённом виде упражнений.

Таблица 5.4.

Характеристика некоторых кислотно-основных индикаторов

<i>Индикатор</i>	<i>Окраска:</i>		<i>Интервал рН изменения окраски</i>
	<i>в кислой среде</i>	<i>в щелочной среде</i>	
1. Метиловый оранжевый	красная	оранжево- жёлтая	3,0-4,4
2. Лакмус	красная	синяя	5,0-8,0
3. Бромфеноловый синий	жёлтая	синяя	6,0-7,6
4. Бромфеноловый красный	жёлтая	красная	5,2-7,0
5. Фенолфталеин	бесцветная	красная	8,2-10,0
6. Тимолфталеин	бесцветная	синяя	9,4-10,5
7. Индигокармин	синяя	жёлтая	11,6-14,0

Водно-дисперсные системы, которые способны удерживать на постоянном уровне рН при подкислении или подщелачивании, называются **буферными системами**. Они представляют собой смесь веществ, одно из которых – донор, дру-

гое – акцептор протонов водорода. Как правило, это смесь: а) слабой кислоты и ее соли от сильного основания; или б) слабой щелочи и ее соли от сильной кислоты.

**Буферная емкость** – количество *z*-экв кислоты или щелочи, необходимое для того, чтобы сдвинуть на 1 единицу рН 1 литра буферной смеси.

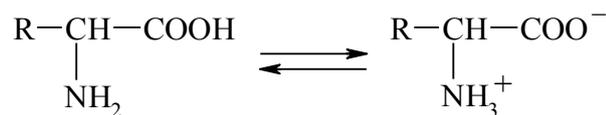
Наиболее распространёнными буферными системами живых организмов являются следующие:

1. Бикарбонатная буферная система. Представляет собой смесь:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (угольная кислота) +  $\text{NaHCO}_3$  (бикарбонат натрия)
2. Фосфатная буферная система: смесь солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  +  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
3. Белковая: аминокислоты и белки, как амфотерные электролиты, проявляют буферные свойства.
4. Ацетатная: уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее соль  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
5. Аммонийная:  $\text{NH}_4\text{OH}$  (щелочь) и ее  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (соль).

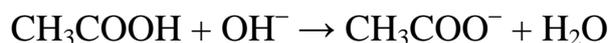
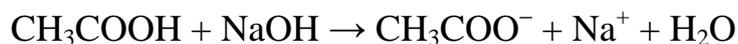
*Бикарбонатная буферная система* – это главный внеклеточный буфер, обеспечивающий постоянство рН крови, лимфы, межклеточной жидкости. Донор  $\text{H}^+$  - угольная кислота, акцептор  $\text{H}^+$  - бикарбонат ион. Бикарбонат – сильный электролит, угольная кислота – слабый, в растворе преобладают недиссоциированные молекулы. При поступлении в систему кислоты образуется её натриевая соль и угольная кислота. Если же увеличивается количество основных ионов в растворе, они, соединяясь со слабой уксусной кислотой, образуют воду и ионы бикарбоната.

*Фосфатная буферная система* представляет собой смесь одно- и двузамещённых фосфатов и играет важную роль в поддержании постоянства внутриклеточного рН. Ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  – донор протона, ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  – акцептор протона. Буферное действие фосфатного буфера сводится к связыванию ионов  $\text{H}^+$  остатком  $\text{HPO}_4^{2-}$  при подкислении; связывание гидроксила в  $\text{H}_2\text{O}$  при подщелачивании происходит за счёт остатка  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

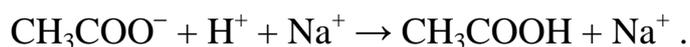
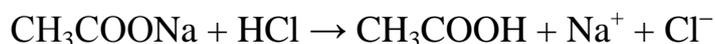
*Белковая буферная система* включает свободные аминогруппы аминокислот и белков в качестве акцепторов  $\text{H}^+$ , а свободные карбоксильные группы в качестве доноров  $\text{H}^+$  :



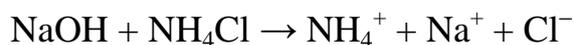
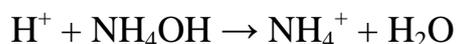
*Ацетатная буферная система* включает уксусную кислоту и её соль от сильного основания и действует по схеме:



Уксусная кислота – донор  $\text{H}^+$ ; связывание ионов  $\text{OH}^-$  происходит до тех пор, пока не израсходуются все молекулы уксусной кислоты. При добавлении кислоты ионы  $\text{H}^+$  связываются ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , входящими в состав соли. Нейтрализация происходит по схеме:



*Аммонийная буферная система* нейтрализует протоны водорода благодаря диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а анионы гидроксида – благодаря образованию  $\text{NH}_4 \text{OH}$  по схеме:



### 5.2.7. Коллоидные системы

Дисперсные системы, в которых диаметр частиц дисперсной фазы лежит в пределах от 1 до 100 нм (т.е.  $10^{-7} - 10^{-5}$  см) называются коллоидными (от греч. *kolla* – клей) системами, коллоидными растворами или золями.

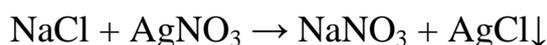
В отличие от истинных растворов, где дисперсная фаза представлена молекулами или ионами, в коллоидных системах дисперсная фаза представлена агрегатами из нескольких (многих) частиц. Принято считать, что в среднем коллоидная частица включает 20-30 молекул (атомов, ионных комплексов). У низкомолекулярных веществ диаметр такой частицы составляет 1-6 нм.

Необходимым условием существования двухфазных дисперсных коллоидных систем является отсутствие химического взаимодействия и взаимной растворимости между компонентами. Например, невозможно получить золь хлорида натрия в воде в силу его хорошей растворимости, тогда как в спирте NaCl образует коллоид; напротив, канифоль, растворимая в этаноле, нерастворима в воде и образует золь.

Коллоидные системы могут быть получены различными методами:

- такие сложные высокомолекулярные соединения, как белки, полисахариды и т.п. образуют коллоидные растворы просто при длительном контакте с водой;
- другие можно превратить в коллоидное состояние путём измельчения и растирания с жидкостью. Такие методы называются *дисперсионными*;
- можно идти противоположным путём, создавая условия, при которых простые молекулы соединяются в более крупные агрегаты. Такие методы называются *конденсационными*. К конденсационным методам относится, например, метод получения золей металлов при помощи электрической дуги: при проскакивании искры металл непосредственно превращается в пар, состоящий из отдельных атомов, пар конденсируется, образуя коллоидные частицы;
- следующий способ получения коллоидов – замена растворителя. Так, если к большому объёму воды прибавить небольшое количество (несколько капель) истинного раствора канифоли в спирте, то образуется гидрозоль канифоли;
- золи могут образоваться путём проведения химических реакций, в результате которых образуется нерастворимое вещество. Это может быть:

а) реакция обмена:



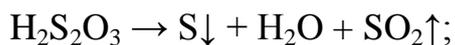
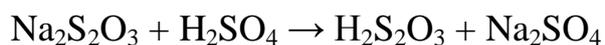
при некоторых условиях кристаллы AgCl имеют коллоидные размеры, осадок не выпадает, образуется золь;

б) окислительно-восстановительная реакция:



золь золота

в) реакция разложения:



золь серы

г) реакция необратимого гидролиза:



Гидрозоль гидроксида железа (III) получается, если к 1-2 л кипящей воды прибавить несколько капель концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ .

Убедиться в том, что полученный раствор коллоидный, а не истинный можно, наблюдая **эффект Тиндаля**. Эффект Тиндаля является общим свойством всех коллоидных систем. Коллоидные частицы столь малы, что видимый свет от них не отражается, т.к. максимальный размер гранулы близок к 100 нм, а наименьшая длина волны видимого света – 400 нм. Поэтому увидеть коллоидную частицу даже с применением самых мощных оптических микроскопов нельзя. Вместе с тем, свет на коллоидных частицах не отражаясь, *рассеивается*, и мы видим светящуюся точку. Так видна пылинка в луче света в тёмной комнате. Если в затемнённом помещении сквозь стеклянную кювету с коллоидным раствором пропустить пучок света, то в коллоидном растворе будет наблюдаться световой конус, который отсутствует в истинных растворах. По наличию эффекта Тиндаля определяют, имеется истинный раствор или коллоидный.

### Свойства коллоидов

**Устойчивость.** Как и молекулы истинных растворов, коллоидные частицы зольей находятся в состоянии непрерывного броуновского движения. Хотя интенсивность этого движения быстро уменьшается с увеличением размеров частиц, но в случае коллоидных растворов она ещё достаточно велика, чтобы противодействовать силе тяжести и не дать возможности коллоидным частицам оседать на дно, как это происходит в более грубодисперсных системах – суспензиях. Казалось бы, что именно вследствие движения коллоидные частицы должны постоянно сталкиваться друг с другом и сливаться в более крупные агрегаты, что привело бы к осаждению частиц и разрушению золя. Между тем коллоидные частицы довольно устойчивы и могут сохраняться годами, не подвергаясь видимым изменениям. В

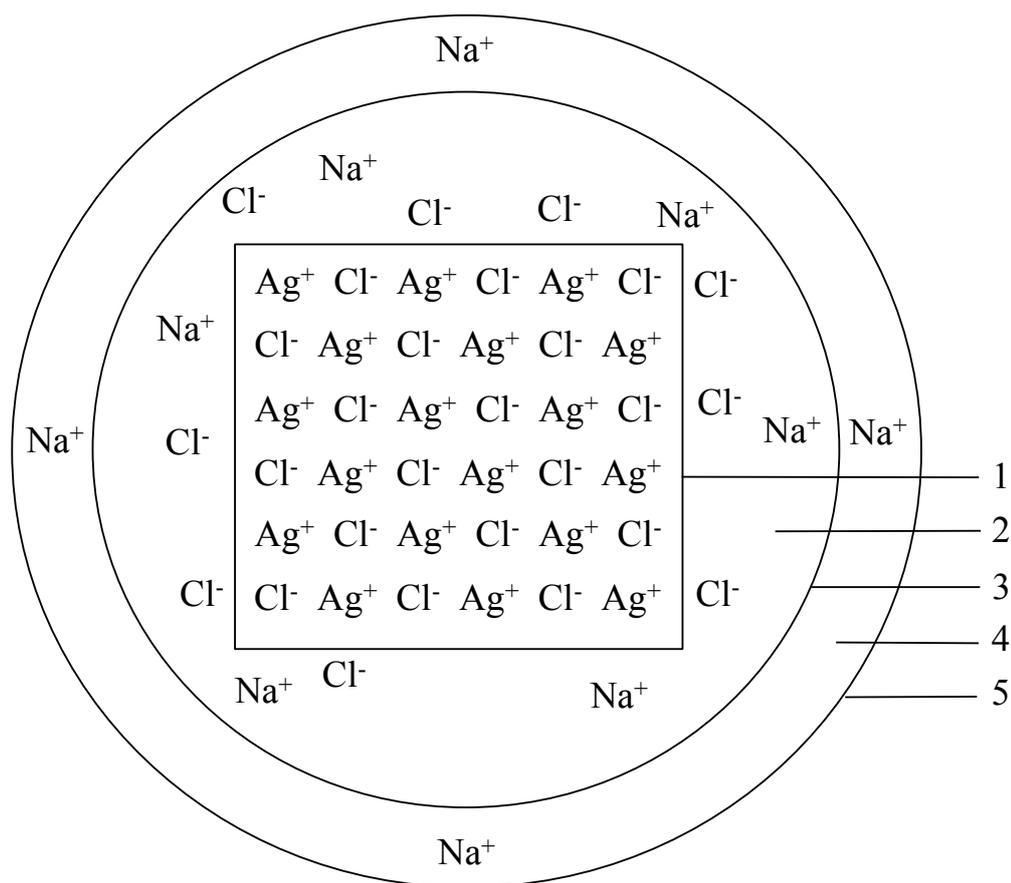
Британском музее хранится коллоидный раствор золота, приготовленный ещё Фарадеем. Укрупнению частиц и разрушению коллоидных систем препятствуют *электрические заряды коллоидных частиц*. Так как все частицы данного золя имеют одинаковую природу, они заряжаются одноименно и при сближении испытывают действие отталкивающей силы.

В качестве примера стабилизирующего действия зарядов коллоидных частиц можно привести поведение белков в изоэлектрической точке (ИЭТ). Изоэлектрической точкой называется то значение рН, при котором молекула белка не имеет суммарного электрического заряда, не передвигается в электрическом поле, молекулы не испытывают электростатического отталкивания и образуют агрегаты. Некоторые белки практически нерастворимы при значениях рН, соответствующих их ИЭТ. При значениях рН выше и ниже ИЭТ все молекулы белка имеют суммарный заряд одного знака, вследствие чего они отталкиваются и устойчивы к осаждению.

Заряд может возникнуть по разным причинам. Если дисперсионная фаза и дисперсная среда – вещества-диэлектрики (плохо проводящие электрический ток), то механизм возникновения заряда тот же, что при трении двух диэлектриков. При этом вещество с меньшей диэлектрической проницаемостью заряжается отрицательно, а с большей – положительно. Так, канифоль в водной среде образует отрицательно заряженный золь (известно, что диэлектрическая проницаемость воды равна 81, значительно выше, чем у всех наиболее распространённых растворителей).

Заряд коллоидной частицы может быть обусловлен её строением. Выше был приведён пример образования геля хлорида серебра  $\text{AgCl}$ . На рис. 5.3 схематично показано строение его частицы в случае избытка хлорида натрия. Центральная часть частицы – **ядро** представляет собой кристалл  $\text{AgCl}$ , в узлах кубической решётки которого находятся ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . На поверхности этого кристалла могут адсорбироваться имеющиеся в растворе ионы (те-же, что имеются в ядре, а в нашем примере при избытке  $\text{NaCl}$  – ещё и  $\text{Na}^+$ ). Какие будут адсорбироваться на самом деле? Те ионы, которые могут образовать с ионами кристалла прочное (мало-

диссоциированное или слабо растворимое) соединение. При адсорбции  $\text{Na}^+$  образуется  $\text{NaCl}$  - хорошо растворимый электролит, то же –  $\text{AgNO}_3$  (при адсорбции  $\text{Ag}^+$ ). Следовательно адсорбционный слой на поверхности ядра образуют ионы  $\text{Cl}^-$ . Но не только они, т.к. в этом случае на частице возник бы слишком большой электрический заряд, который частично компенсируется ионами противоположного знака, а именно  $\text{Na}^+$ . Такие ионы называются *противоионами*. Частица, состоящая из ядра и адсорбционного слоя, называется *гранулой*. В данном случае она заряжена отрицательно. Наличие заряда гранулы обуславливает стабильность золя. Вокруг гранулы удерживается электростатическими силами некоторое количество противоионов – *диффузный слой*. Заряженная гранула золя вместе с эквивалентным количеством противоионов в диффузном слое называется *мицеллой*.



1 – ядро; 2 – адсорбционный слой; 3 – гранула; 4 – диффузионный слой;  
5 – мицелла

Рис. 5.3. Схема строения частицы золя  $\text{AgCl}$

Рассмотренный механизм образования заряда называется *адсорбционным*. Существует и другой механизм, характерный для коллоидных частиц, образованных веществами – слабыми электролитами, которыми могут быть неорганические и органические кислоты и основания. Заряд гранул таких золь обусловлен электролитической диссоциацией ионогенных групп соответствующих веществ. Например, золь кремниевой кислоты заряжен отрицательно (отщепляются ионы  $H^+$ ), а золь гидроксида железа заряжен положительно (отщепляются ионы  $OH^-$ ). Белки могут иметь суммарный заряд и того и другого знака, в зависимости от того, преобладают в их составе дикарбоновые или диаминокислоты (см. гл. IX).

Как коллоидные гранулы, так и противоионы могут быть сильно сольватированы (гидратированы в воде), что также препятствует тесному соприкосновению и слипанию коллоидных частиц.

**Коагуляция.** Поскольку устойчивость коллоидов обусловлена наличием у коллоидных частиц электрических зарядов и сольватных оболочек, то любая причина, вызывающая уменьшение или уничтожение этих зарядов, должна понижать устойчивость коллоидных растворов, способствуя слипанию частиц и образованию крупных агрегатов. Этот процесс укрупнения коллоидных частиц носит название *коагуляции* или свёртывания. Когда эти агрегаты частиц достигнут определённого размера, начинается быстрое осаждение или *седиментация*.

Основным методом ускорения коагуляции является прибавление к коллоидному раствору небольших количеств различных электролитов: в результате повышения концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду гранул, последний уменьшится или совсем нейтрализуется. Это приведёт к агрегации коллоидных частиц.

Коагуляция может быть вызвана не только электролитическими, но и другими коллоидами, которые несут противоположный заряд. Коагуляция одних коллоидов другими нашла применение при очистке питьевой воды. Один из этапов очистки воды (от природных коллоидных веществ) – контакт с положительно заряженным коллоидом гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и удаление образовавшегося осадка.

Многие золи коагулируют при нагревании. Нагревание увеличивает скорость движения частиц, уменьшает адсорбцию ионов и, следовательно, величину зарядов коллоидных частиц, что способствует их слипанию при столкновениях. Типичный пример – свёртывание белка при нагревании. Наконец, все способы концентрирования золь (испарение, вымораживание растворителя и т.п.) также приводят к коагуляции.

### Лиофильные и лиофобные коллоиды

По характеру межфазного, поверхностного взаимодействия между дисперсионной средой ( $D_{cp}$ ) и дисперсной фазой ( $D_{\phi}$ ) все коллоидные системы могут быть разделены на 2 класса (при наличии переходных форм между ними): это обратимые или **лиофильные** и необратимые или **лиофобные** коллоидные системы. Лиофильность (для воды – гидрофильность, для масел и жиров – олеофильность) означает хорошее, часто полное смачивание, устойчивость частиц к взаимному слипанию (от греч. *lyo* – растворяю, *philia* – любовь). Лиофобность (гидрофобность, олеофобность) имеет прямо противоположное значение (от греч. *phobos* – страх, боязнь).

В лиофобных системах на частицах дисперсной фазы практически отсутствует сольватная оболочка. Сольватация (от лат. *solvo* – растворяю) – взаимодействие молекул растворителя с молекулами (ионами) растворённого вещества. У лиофильных коллоидов сольватирована вся частица, что вероятно, обусловлено не просто электростатическим притяжением молекул дисперсной среды, а более глубоким взаимодействием между ними и дисперсной фазой, так же, как в молекулярных растворах.

К **гидрофильным коллоидам** относятся белковые вещества, клей, крахмал, гетерополисахариды, кремневая кислота и вообще высокомолекулярные соединения, к гидрофобным – коллоидные металлы, сульфиды металлов и др. Гидроокиси металлов занимают промежуточное положение между этими классами.

В свойствах лиофобных и лиофильных коллоидов есть различия:

- золи лиофильных коллоидов обладают значительно большей вязкостью, чем чистый растворитель, тогда как вязкость зольей лиофобных коллоидов почти не отличается от чистого растворителя;
- коагуляция лиофильных коллоидов, как правило, представляет собой обратимый процесс: осадок лиофильного коллоида снова переходит в золь после устранения причины коагуляции или в избытке растворителя;
- золи лиофильных коллоидов значительно более устойчивы к осаждению за счёт защитного действия сольватной оболочки. Можно сказать, что главным фактором устойчивости лиофобных коллоидов является заряд частиц, а лиофильных – сольватация (гидратация). Лиофильные коллоиды могут оказать защитное действие по отношению к лиофобным коллоидным частицам при осаждении их электролитами.
- золи многих лиофильных коллоидов способны при повышении концентрации превращаться в довольно плотную массу – *студень* или *гель*. Такой процесс называется застудневанием или желатинизацией.

*Гель* – структурированная коллоидная система, в которой частицы дисперсной фазы формируют каркас или сетку за счет контактов друг с другом.

Гели могут подвергаться изменениям:

- сокращаться в объёме и выделять из себя жидкость. Это явление носит название *синерезиса* и хорошо известно на примере простокваши, которая при стоянии "отсекается" сывороткой;
- при высыхании одни студни мало изменяются в объёме, их структура сохраняется, но становится более жёсткой и хрупкой. Такие гели могут быть использованы как абсорбенты. Например, силикагель – гель кремневой кислоты применяется как сорбент и поглотитель воды (осушитель). Другие студни, например студни белков, каучуков и т.п. наоборот, сильно сжимаются при высушивании. Такие студни называются *эластичными*. Они способны к обратному обводнению и набуханию, производя огромное давление, что происходит, например, при набухании и прорастании семян.

Физико-химические свойства биологических коллоидных систем, прежде всего, белков, играют существенную роль в водном режиме, обеспечении тургора клетки, эластичности тканей, состояния мембран и т.д., обеспечивая в итоге необходимые условия для функционирования живой системы.

Лиофильное коллоидное состояние характерно для дисперсной фазы, образованной молекулами с ярко выраженной *дифильностью*. Под дифильностью подразумевают свойство одной части молекулы быть лиофильной, а другой – лиофобной по отношению к дисперсионной среде. Дифильными являются так называемые поверхностно-активные вещества (ПАВ), например, мыла (соли жирных кислот), в организме – жирные кислоты и некоторые липиды и т.п. соединения. Молекула мыла, например, калиевая или натриевая соль жирной кислоты имеет гидрофильную часть – карбоксильную группу ( $\text{COO}^-$ ) и гидрофобную – углеводородный радикал  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . При взаимодействии с водой происходит растворение мыла с образованием на первом этапе (до концентраций  $10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л) истинного молекулярного раствора. Дальнейшее повышение концентрации приводит к мицеллообразованию: возникают ассоциаты, содержащие 20-100 и более кислотных остатков и имеющих, поэтому, коллоидные размеры. Их схематичное строение показано на рис. 5.3.

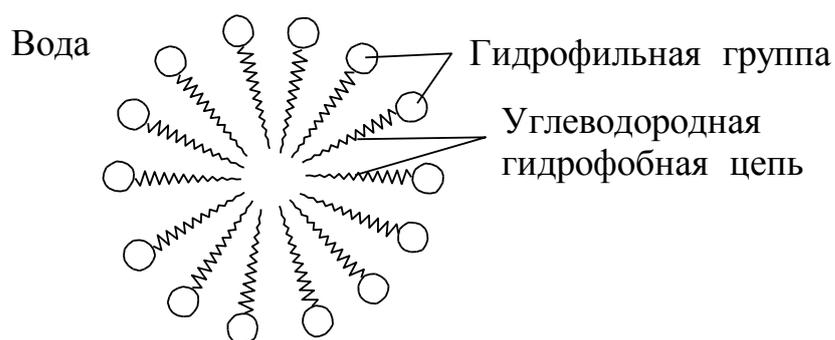


Рис. 5.4. Схема строения мицеллы ПАВ

С ростом концентрации ПАВ образуется гель, который при дальнейшем удалении воды переходит в твёрдую фазу – кристаллогидрат мыла. Все эти пере-

ходы обратимы, как говорилось выше. Отсюда и название лиофильных коллоидов – обратимые.

Содержащиеся в биологических объектах липидные мицеллы содержат иногда тысячи молекул, так что масса такой частицы может быть довольно значительной. Полярные липиды могут растекаться на поверхности водного раствора; при этом гидрофобные углеводородные "хвосты" обращены в сторону сравнительно гидрофобной воздушной фазы, а гидрофильные "головы" ориентированы в сторону водной среды. Фосфолипиды легко образуют не только мономолекулярные, но и бимолекулярные слои. По своим свойствам они близки к клеточным мембранам. В науке обсуждается несколько моделей клеточных мембран, однако в их основе лежит *гипотеза элементарной мембраны* – трёхслойной структуры, состоящей из непрерывного бислоя липидов (в середине) и двух белковых слоёв, покрывающих липиды с двух сторон. Из всех особенностей мембран здесь уместно отметить то, что при значениях pH, близких к 7 мембранные белки нерастворимы в водных системах. Функции клеточных мембран, определяющие само существование клеточных организмов, рассматриваются в других учебных дисциплинах.

## ГЛАВА VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Химические реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или служащие источником ее получения, называются **электрохимическими реакциями**. Закономерности, связанные со взаимным превращением химической и электрической форм энергии рассматривает наука электрохимия.

Природу электрохимических процессов можно рассмотреть на следующем примере. Если металлическую пластину погрузить в воду, то под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластины и в гидратированном виде переходят в жидкую фазу. В растворе накапливается положительный заряд, а на металлической пластине – отрицательный, вследствие накопления избытка электронов. За счет электростатического притяжения катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, который тормозит дальнейший переход ионов металла в раствор. В определенный момент между раствором и металлической пластиной устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:



Состояние равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры и давления. Равновесие можно сместить вправо, если удалять электроны из металла. Этот процесс происходит в электрохимической системе. **Электрохимическая система** – это определенным образом построенная электрохимическая цепь, в которой происходит электрохимическая реакция. Ее компонентами выступают:

- два электрода (металл, графит), которые контактируют с ионными проводниками (растворы электролитов). Они осуществляют обмен электронами с участниками реакции. Анод – положительно заряженный электрод, катод – отрицательно заряженный;
- проводник первого рода представляет из себя внешнюю цепь. Он соединяет электроды и обеспечивает прохождение электрического тока между ними;

- проводник второго рода (раствор или расплав электролита) формирует внутреннюю цепь.

В качестве примера электрохимической реакции рассмотрим процесс:

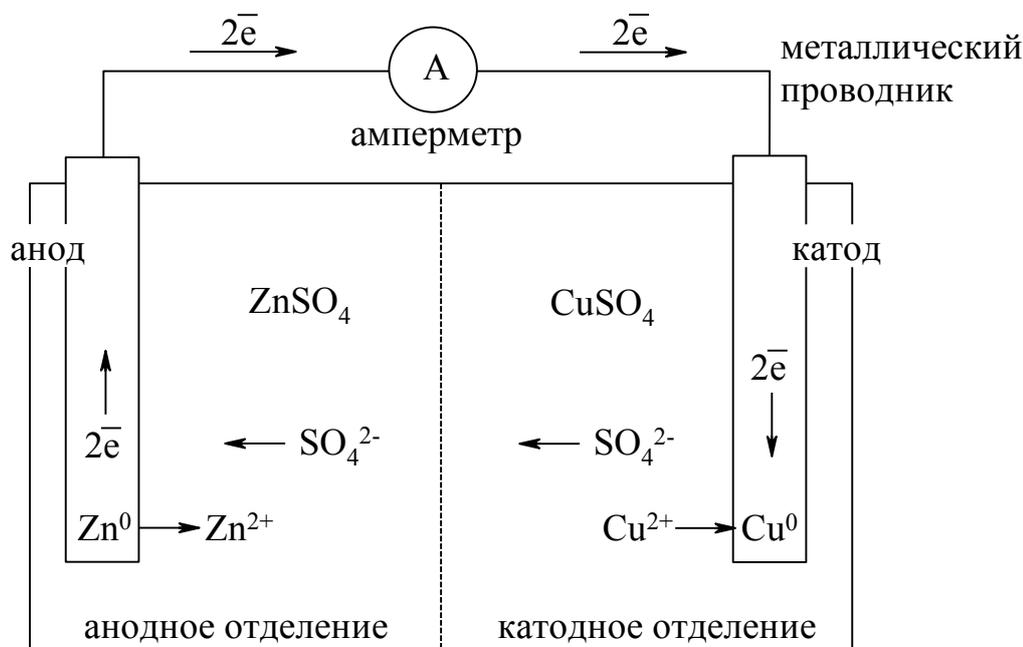
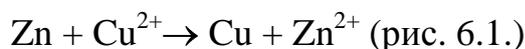
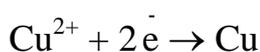
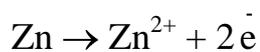


Рис. 6.1. Электрохимическая система

После замыкания цепи электрический ток потечет от анода (цинковой пластины) через внешнюю цепь к катоду (медная пластина). То есть химическая реакция разбивается на две полуреакции:



На основании этого электрохимическими можно назвать реакции, протекающие на границе: проводник I рода – проводник II рода.

Большая часть химической энергии при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую. При этом, если электрический ток возникает в результате самопроизвольно идущей реакции (как в рассматриваемом примере), то электрохимическая цепь работает как химический источник тока – *гальванический элемент*.

Разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающим его раствором, называется *электродным потенциалом* и является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в твердой фазе. Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно, но можно определить для системы, состоящей из двух пар металл–раствор. В качестве эталона используют стандартный водородный электрод, потенциал которого произвольно принят за ноль.

Разность равновесных потенциалов двух электродов, из которых составлен гальванический элемент, представляет собой его электродвижущую силу (ЭДС). Если пластину металла, погруженную в раствор его соли (1 моль/л), соединить со стандартным водородным электродом, мы получим гальванический элемент, ЭДС которой численно равна *стандартному электродному потенциалу металла*.

Гальванический элемент рассматриваемой реакции (рис 6.1.) можно записать в виде:



ЭДС представляет разность потенциалов соответствующих электродов:

$$E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \text{ или } E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$ ,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$  В, следовательно ЭДС рассматриваемой электрохимической системы составляет 1,10 В.

ЭДС гальванического элемента, в котором реакция протекает самопроизвольно, всегда положительная и  $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$ .

Скорость электрохимического процесса можно оценить по величине протекающего через электрод электрического тока, который в свою очередь связан с величиной электродного потенциала. Чем больше смещен потенциал, тем выше скорость соответствующей электрохимической реакции (но до определенного предела, поскольку значительное смещение потенциала приводит к смене одной электрохимической реакции на другую).

Если расположить металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, мы получим *электрохимический ряд напряжений металлов*:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe,  
Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

- чем более отрицателен электродный потенциал металла (в ряду расположен левее), тем больше его восстановительная способность;
- каждый металл способен восстанавливать (вытеснять из растворов солей) те металлы, которые расположены в электрохимическом ряду напряжений после него;
- все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т.е. стоящие левее **H**, способны вытеснять водород из растворов кислот.

В рассматриваемом примере (рис. 6.1.) химическая реакция протекает самопроизвольно и служит источником электрического тока. Возможна обратная ситуация: если к химической системе приложить действие внешнего электрического тока, то можно изменить направление химической реакции, ее скорость. Совокупность химических реакций, которые протекают на электродах в растворах или расплавах при пропускании через них электрического тока, называется **электролизом**.

Электрохимический способ широко используют для получения целого ряда химических веществ (электролизом водного раствора NaCl получают хлор, электролизом воды – водород и кислород). Электрохимические системы применяют для очистки металлов, нанесения металлических покрытий, создания химических источников тока (аккумуляторы). Измерение электродных потенциалов лежит в основе метода потенциометрии.

По своей сути электрохимический процесс является окислительно-восстановительной реакцией, протекающей в определенных условиях. Основные отличия электрохимических реакций сводятся к следующему:

<i>Химическая реакция</i>	<i>Электрохимическая реакция</i>
Необходим физический контакт реагирующих частиц	Участники реакции (окислитель и восстановитель) пространственно разделены
Путь перемещения электронов от окислителя к восстановителю очень малый. Электронные переходы ненаправлены из-за хаотичного столкновения реагирующих частиц.	Электроны передаются по общему пути перехода (проводник и реакционное пространство), то есть формируется электрохимическая цепь

## ГЛАВА VII. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

---

### 7.1. Классификация неорганических веществ по составу. Гидриды.

#### Оксиды

---

По составу вещества разделяются на простые и сложные. Простые состоят из атомов одного химического элемента, сложные – из атомов разных химических элементов. Различают простые вещества (неметаллы) с немолекулярным строением и молекулярным строением. Самые типичные неметаллы имеют не молекулярное строение С, В, Si. У этих неметаллов *атомные кристаллические решётки*, поэтому они обладают большой твёрдостью и высокой температурой плавления.

Молекулярное строение имеют менее типичные неметаллы ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $N_2$ ,  $I_2$ ,  $S_8$ ). У этих неметаллов в твёрдом состоянии *молекулярные кристаллические решётки*, однако, при обычных условиях – это газы, жидкости или твёрдые вещества с низкими температурами плавления.

К **неорганическим соединениям** относятся сложные вещества, образуемые всеми химическими элементами, кроме углерода. Исключения составляют: оксиды углерода CO (II),  $CO_2$ (IV), угольная кислота  $H_2CO_3$  и её соли.

Неорганические соединения классифицируются по составу и по химическим свойствам.

Различия по составу заключаются в том, что существуют соединения, состоящие из атомов двух элементов (бинарные) или содержащие атомы более двух элементов. Примерами бинарных соединений могут служить оксиды, галогениды, сульфиды, гидриды и т.п. Нетрудно заметить, что названия этих соединений имеют суффикс "-ид".

Этот суффикс добавляется к названию электроотрицательного элемента, а далее следует название электроположительного элемента в родительном падеже: PbS – сульфид свинца,  $CO_2$  – оксид углерода, NaCl – хлорид натрия и т.п. Исключение составляют гидриды:  $H_2O$  (гидрид кислорода),  $H_2S$  (гидрид серы) и пр.

## Гидриды

С металлами водород образует нелетучие (за редким исключением) соединения, которые являются твёрдыми веществами немолекулярного строения с высокой температурой плавления.

С неметаллами водород образует летучие соединения молекулярного строения; в обычных условиях это газы или летучие жидкости.

Свойства летучих соединений водорода с неметаллами периодически изменяются следующим образом:

- в периодах слева направо у ионов элементов положительный заряд увеличивается. В связи с этим усиливаются кислотные свойства летучих водородных соединений;
- в группах сверху вниз отрицательно заряженные ионы (например  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) всё слабее притягивают положительно заряженные ионы водорода, поэтому облегчается процесс их отщепления и кислотные свойства водородных соединений увеличиваются;
- водородные соединения неметаллов, обладающие в водных растворах кислотными свойствами, реагируют со щелочами. Водородные соединения неметаллов, обладающие в водных растворах основными свойствами, реагируют с кислотами;
- окислительная активность водородных соединений неметаллов в группах сверху вниз сильно увеличивается. Это объясняется тем, что в группах сверху вниз атомные радиусы резко возрастают, в связи с чем отдача электронов облегчается.

## Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления (-2). В оксидах типичных металлов химическая связь **ионная**, при переходе от металлов к неметаллам связь становится **полярной** ковалентной. В силу того, что кислород – самый электроотрицательный элемент (за исключением F), почти со всеми химическими элементами

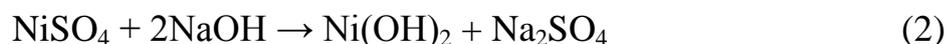
он образует оксиды. Пока не получены оксиды трёх элементов: благородных газов гелия, неона и аргона.

Названия оксидов, в состав которых входят элементы с постоянной валентностью, даются без упоминания о валентности, например: CaO – оксид кальция, MgO – оксид магния и т.п. Если же оксиды образованы элементами с переменной валентностью, то рядом с названием оксида ставят в скобках валентность, например: SO<sub>2</sub> – оксид серы (IV), SO<sub>3</sub> – оксид серы (VI), CuO – оксид меди (II), Cu<sub>2</sub>O – оксид меди (I) и т.п.

По физическим свойствам оксиды различаются: они могут быть твёрдыми, жидкими, газообразными, окрашенными в разные цвета. Так, оксид меди (II) чёрного цвета, оксид меди (I) – красно-оранжевый, оксид углерода (IV) – бесцветный газ, оксид серы (VI) – бесцветная летучая жидкость.

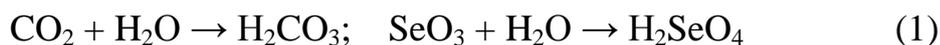
По химическим свойствам оксиды делятся на три группы: основные, кислотные и амфотерные.

**Основные оксиды** – такие, которым соответствуют основания. Их дают элементы с ярко выраженными металлическими свойствами. Например, Na<sub>2</sub>O, MgO, CaO, FeO, NiO. Этим оксидам соответствуют основания NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>. Некоторые из основных оксидов образуют основания при взаимодействии с водой (1), другие – с водой непосредственно не реагируют, а соответствующие им основания получают из солей (2). Например:



**Кислотные оксиды** – такие, которым соответствуют кислоты. Их дают элементы с ярко выраженными неметаллическими свойствами и некоторые металлы, проявляющие высокие степени окисления (например, оксиду марганца Mn<sup>+7</sup>O<sub>7</sub> соответствует марганцовая кислота HMnO<sub>4</sub>).

Большинство кислотных оксидов образуют кислоты при взаимодействии с водой (1) некоторые с водой не взаимодействуют, но сами могут быть получены из соответствующих кислот (2):



**Амфотерные оксиды** – такие, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т.е. обладают двойственными свойствами (от греч. *amphoterous* – и тот, и другой). К ним относятся некоторые оксиды металлов: ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.

Амфотерные оксиды с водой непосредственно не соединяются, но они реагируют и с кислотами, и с основаниями. Например:



Руководствуясь периодической системой Д.И.Менделеева, можно судить о свойствах оксидов. Так, свойства оксидов элементов третьего периода Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> закономерно изменяются в соответствии со строением их атомов от основных (Na<sub>2</sub>O, MgO) через амфотерные (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) к кислотным (SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Такой переход имеет место во всех периодах, кроме первого и седьмого.

Химические свойства оксидов обусловлены их отношением к кислотам и основаниям (табл. 7.1.).

Как следует из вышесказанного, основные, кислотные и амфотерные оксиды способны образовывать соли (при взаимодействии с кислотами или основаниями). Они называются **солеобразующими**. В отличие от них, есть небольшая группа оксидов, которые не проявляют ни основных, ни кислотных свойств и не образуют солей. Их называют несолеобразующими или **безразличными** или индифферентными.

Классификация сложных неорганических соединений по химическим свойствам связана с теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887г.) и рассматривается в следующем параграфе.

Таблица 7.1.

## Химические свойства оксидов

<i>Основные оксиды</i>	<i>Кислотные оксиды</i>
1. Взаимодействуют с кислотами, получается соль и вода: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1. Взаимодействуют с основаниями, получается соль и вода: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
2. Оксиды активных металлов взаимодействуют с водой с образованием щёлочи: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$	2. Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$
3. Основные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой с образованием соли: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	
	4. Менее летучие кислотные оксиды вытесняют более летучие из их солей: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$

---

## 7.2. Классификация неорганических соединений на основе электролитической диссоциации

---

Теория электролитической диссоциации может быть представлена следующими тремя положениями:

- электролиты в водных растворах (или расплавах) распадаются (диссоциируют) на ионы – положительные и отрицательные;
- под действием электрического тока ионы направленно передвигаются: положительно заряженные – к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Первые называются катионами, вторые – анионами;

- диссоциация – обратимый процесс; параллельно с диссоциацией происходит процесс соединения ионов (ассоциация). Поэтому уравнения диссоциации принято записывать со знаком обратимости:



электролит    катион    анион

На основе теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, солей и оснований.

### 7.2.1. Кислоты

**Кислотами** называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода.

Иными словами, кислоты – доноры протонов водорода. Например:

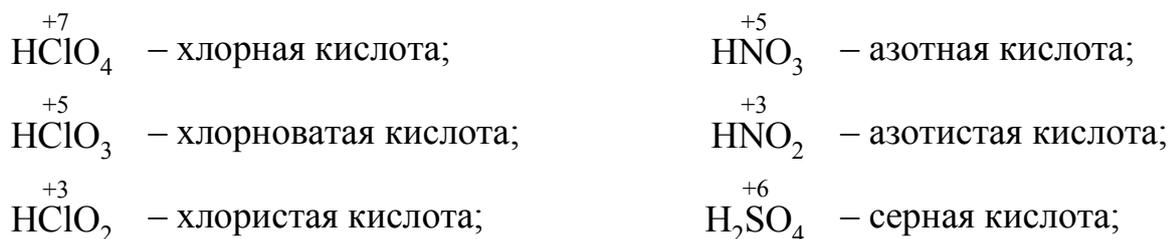


По составу кислоты классифицируются на:

- бескислородные (HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, HF);
- кислородсодержащие (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и т.п.).

Названия бескислородных кислот строятся из названия неметалла или другого кислотного остатка с окончанием "о" и прибавлением "водородная": HCl – хлороводородная, H<sub>2</sub>S – сероводородная, HBr – бромоводородная, HCN – циановодородная и т.п.

Названия кислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний "-ная", "-вая", если степень окисления его соответствует номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: "-оватая", "-истая", "-оватистая". Например:



$\text{HClO}^{+1}$  – хлорноватистая кислота;

$\text{H}_2\text{SO}_3^{+4}$  – сернистая кислота.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородосодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется приставка "мета", при наибольшем числе "-орто". Например:

$\text{HBO}_2$  – метаборная кислота;

$\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота;

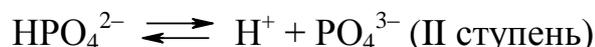
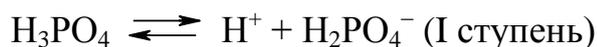
$\text{H}_3\text{BO}_3$  – ортоборная кислота;

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота;

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – пиррофосфорная кислота.

По числу атомов водорода, способных замещаться металлом с образованием солей, кислоты делятся на одноосновные, двухосновные и трёхосновные.

Двух- и многоосновные диссоциируют ступенчато (постепенно). Например, диссоциация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  происходит так:

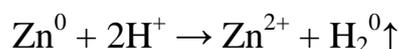
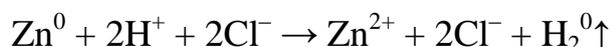
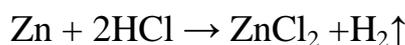


Диссоциация многоосновной кислоты происходит наиболее активно по первой ступени, в убывающей степени – по следующим ступеням. Поэтому в водном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  количественно преобладают ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

### Химические свойства кислот

Все свойства кислот обусловлены наличием в их растворах ионов  $\text{H}^+$ . Обнаруживаются кислоты по характерной окраске индикаторов: красной – лакмуса, метилоранжа, метилрота; жёлтой – бромтимолового синего и т.д.

1. Взаимодействие с металлами. Если металл находится в ряду Н.Н. Бекетова (стандартных электродных потенциалов) до водорода, то выделяется водород и образуется соль (см. гл. VI). Например:

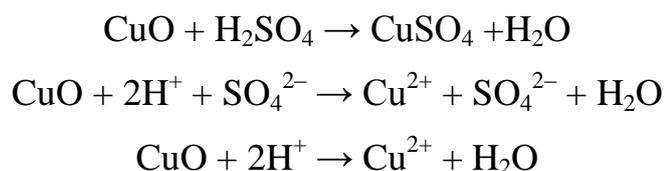


Металлы, стоящие правее водорода, не вытесняют его из кислот. Металлы не вытесняют водород из азотной и концентрированной серной кислот.

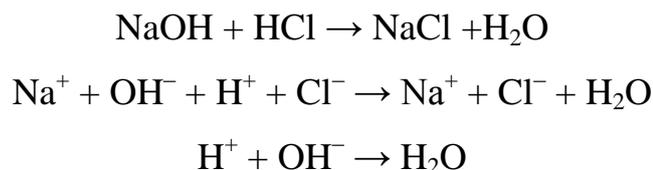
2. Взаимодействие с основными оксидами, основаниями и солями практически осуществимы в следующих случаях:

- если одно из образующихся веществ летучее;
- если одно из образующихся веществ нерастворимо и выпадает в осадок;
- если в результате реакции образуется вода:

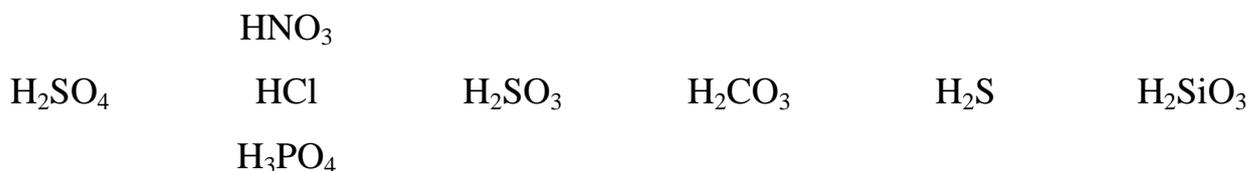
а) взаимодействие кислот с основными оксидами; образуется соль и вода



б) взаимодействие с основаниями. Образуется соль и вода



в) взаимодействия кислот с солями возможно лишь согласно ряду вытесняемости кислот:



Сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) способны вытеснить из сульфитов (солей  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), сульфидов (солей  $\text{H}_2\text{S}$ ), карбонатов (солей  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), силикатов (солей  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) – соответствующие кислоты.

К другим свойствам кислот относится способность разлагаться при нагревании до соответствующих оксидов и воды.

---

### 7.2.2. Основания

---

**Основаниями** называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

При строгом подходе, в основу деления на кислоты и основания положены кислотно-основные взаимодействия в воде, т.е. вода принята за своеобразный стандарт для оценки кислотно-основных свойств веществ – стандарт нейтральной среды.

Если в аналогичных условиях рассматриваемое вещество *способно отдавать протон водорода ( $H^+$ ) легче, чем вода*, то оно относится к **кислотам**.

Если вещество *превосходит воду по способности присоединять  $H^+$* , то это – **основание**.

Таким образом, в сравнении с кислотами – *донорами  $H^+$* , основания могут быть названы *акцепторами  $H^+$* .

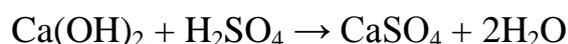
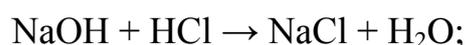
Основания различаются по растворимости в воде: растворимые (их называют щелочами), нерастворимые и амфотерные. Щелочи представлены основаниями металлов, стоящих в главных подгруппах I и II групп Периодической системы: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, а также NH<sub>4</sub>OH.

Основания называют гидроксидами с указанием степени окисления металла: Cu(OH)<sub>2</sub> – гидроксид меди (II), Cr(OH)<sub>2</sub> – гидроксид хрома (II), Cr(OH)<sub>3</sub> – гидроксид хрома (III) и т.п.

### **Химические свойства оснований**

С точки зрения теории электролитической диссоциации все общие **щелочные** свойства обусловлены гидроксид-ионами: они мыльные на ощупь, изменяют цвет индикаторов, взаимодействуют с кислотами, кислотными оксидами, солями. В отличие от кислот, щелочи изменяют окраску красного лакмуса – в синий цвет, бесцветный фенолфталеин – в малиновый.

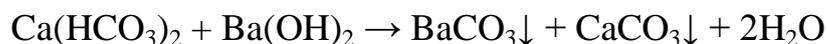
1. Все основания реагируют с кислотами, образуется соль и вода:



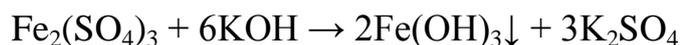
Взаимодействие кислот и оснований называется реакцией нейтрализации. Любая реакция нейтрализации происходит вследствие взаимодействия протонов

$H^+$  (донор-кислота) и гидроксид-ионов (акцепторов  $H^+$ ) с образованием мало-диссоциированного электролита – воды.

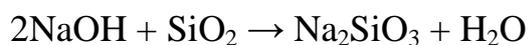
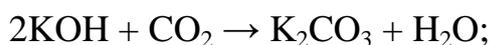
2. Все основания реагируют с кислыми солями:



3. Щёлочи реагируют с растворами различных солей, если в их состав входит металл, способный образовывать нерастворимое основание:



4. Щёлочи взаимодействуют с кислотными оксидами



Наличие общих и специфических свойств щелочей и нерастворимых оснований иллюстрирует таблица 7.2.

Таблица 7.2

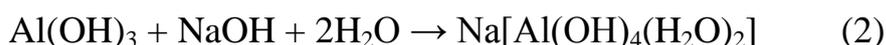
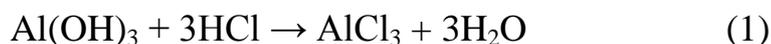
Свойства оснований

<i>Растворимые (щёлочи)</i>	<i>Нерастворимые основания</i>
реагируют с кислотами	реагируют с кислотами
реагируют с солями	не реагируют с солями
реагируют с кислотными оксидами	не реагируют с кислотными оксидами
при нагревании не разлагаются	при нагревании разлагаются: $Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$
едкие разлагают органические вещества	не действуют на органические вещества
изменяют окраску индикаторов	не действуют на индикаторы
реагируют с жирами с образованием мыла	не реагируют с жирами

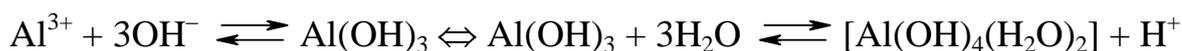
### Амфотерные основания

**Амфотерными** называются такие гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы водорода  $H^+$  и гидроксид-ионы. Такими являются:  $Al(OH)_3$ ;  $Zn(OH)_2$ ;  $Cr(OH)_3$ ;  $Be(OH)_2$ ;  $Ge(OH)_2$ ;  $Sn(OH)_4$ ;  $Pb(OH)_2$  и др.

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот (1), так и с растворами щелочей (2). Например:



Уравнение реакции (2) показывает, что растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах приводит к образованию гидроксо-солей (гидроксо-комплексов). Считается, что в кислой среде преобладает реакция образования солей, а в щелочной – гидроксокомплексов амфотерных гидроксидов. В водном растворе, очевидно, существует равновесие:



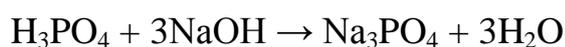
---

### 7.2.3. Соли

---

**Солями** называются электролиты, диссоциирующие с образованием катионов металлов (или  $NH_4^+$  и др.) и анионов кислотных остатков. Их можно рассматривать, как продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл (а также  $NH_4^+$  или другие катионы).

**Средними или нормальными** называются соли, которые образуются при замещении всех атомов водорода, способных замещаться в кислотах, атомами металла (или  $NH_4^+$ ). Нормальные соли диссоциируют, как было определено выше. Например:

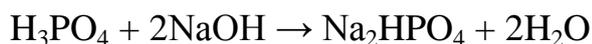


ортофосфат натрия

(нормальная соль)

**Кислыми солями** называются электролиты, которые диссоциируют на катионы металла, катионы водорода и анионы кислотного остатка. Кислые соли –

продукты неполного замещения водорода в кислоте на металл (получаются при избытке кислоты).



гидроортофосфат

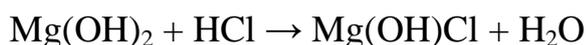
натрия

Диссоциация кислой соли:

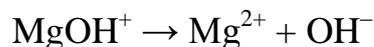
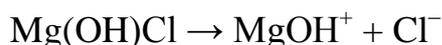


**Основными солями** называются соли, которые помимо металла и кислотного остатка содержат также гидроксогруппы (образуются при избытке оснований).

Основные соли можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании кислотными остатками.



Диссоциация основной соли:



**Двойными солями** называются соли, которые образуются при замещении водорода в многоосновных кислотах различными металлами (вместо атома металла может войти одновалентная группа аммония ( $\text{NH}_4^+$ )).



ортофосфат

калия-натрия

Диссоциация двойной соли:



**Комплексными солями** называются такие, в состав которых входят сложные (комплексные) ионы (в формулах они заключаются в скобки), которые отщепляются при диссоциации. Например:



В свою очередь комплексные ионы в очень малой степени подвергаются дальнейшей диссоциации:

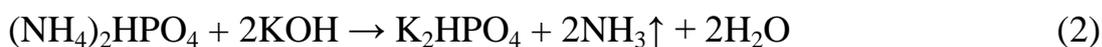


### Физические свойства солей

Соли – твёрдые вещества разного цвета. Растворимость их различна, есть растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые. Большинство солей устойчивы при нагревании. Однако, соли аммония малоактивных металлов, азотной кислоты, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют крайние (высшие и низшие) степени окисления, при нагревании разлагаются.

### Химические свойства солей

1. Взаимодействуют с металлами, согласно их положению в ряду Н.Н.Бекетова (электро-химический ряд напряжений): каждый предыдущий в ряду металл вытесняет последующие из растворов их солей.
2. Вступают в обменные реакции с кислотами (1), щелочами (2), солями (3), если в результате реакции образуется хотя бы одно нерастворимое вещество, или газообразное или малодиссоциированное вещество. Атомы металлов в солях могут быть замещены (восстановлены) атомами более активных металлов (4). Например:



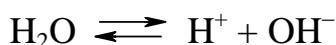
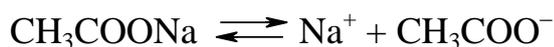
3. Гидролиз солей.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. При растворении их в воде большинство солей подвергается гидролизу. **Гидролиз** – это реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

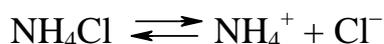
**Гидролизом солей** называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

1. Гидролиз солей, образованных *слабой кислотой* и *сильным основанием*, приводит к созданию избытка ионов  $\text{OH}^-$ ; обнаруживается щелочная реакция

(рН>7). Например: ацетат натрия (соль слабой уксусной кислоты и сильного основания) подвергается гидролизу по схеме:



2. Гидролиз солей, образованных *сильной кислотой* и *слабым основанием*, приводит к созданию избытка  $\text{H}^+$  и обнаруживается кислая реакция. Например, гидролиз хлорида аммония – соли сильной кислоты и слабого основания – происходит так:



гидратированный

ион

3. Ещё легче подвергаются гидролизу соли, *образованные слабой кислотой* и *слабым основанием*. Ионы таких солей одновременно связывают ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , смещая равновесие диссоциации воды. Например, так гидролизуется ацетат аммония:



Реакция раствора нейтральна, однако, она может быть и иной; в зависимости от степени диссоциации образовавшихся кислоты и основания: если степень диссоциации основания выше, будут преобладать ионы  $\text{OH}^-$  (реакция щелочная); если степень диссоциации кислоты выше – будут преобладать ионы  $\text{H}^+$ .

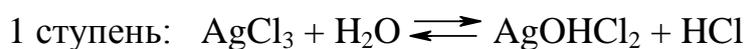
4. Соли, образованные *сильным основанием* и *сильной кислотой*, не подвергаются гидролизу. Ионы таких солей не могут образовывать с водой слабые электролиты. Равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрация  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  – ионов не изменяется, следовательно, раствор имеет нейтральную реакцию.

5. Гидролиз солей, образованных *слабыми многоосновными кислотами* и *сильными основаниями*, протекает ступенчато, при этом образуются анионы кислых солей. Например, гидролиз  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (карбоната натрия)



Чаще всего гидролиз ограничивается первой ступенью.

Аналогично при гидролизе солей, образованных *слабыми многокислотными основаниями* (имеющими два и более  $\text{OH}^-$ ) и *сильными кислотами*, получают основные соли. Например, гидролиз  $\text{AlCl}_3$



3 ступень: реакция практически не протекает, т.к. накопление  $\text{H}^+$  смещает процесс в сторону исходных продуктов.

Нагревание и разбавление растворов солей усиливают гидролиз.

Для большинства солей гидролиз – процесс обратимый. Если продукты уходят из сферы реакции в виде осадка или газа, гидролиз протекает необратимо.

## ЧАСТЬ II

### ОСНОВЫ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

#### ГЛАВА VIII. УГЛЕРОД – ОСНОВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К органическим веществам относятся все соединения углерода, кроме угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и её солей; оксида углерода (CO) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ).

Согласно данным, существующим в научной литературе, в природе насчитывается 4-6 миллионов органических соединений и 250-500 тысяч – неорганических. Хотя эти данные сильно расходятся, очевидным является количественное преимущество соединений углерода. Свойства углерода, определяющие исключительное разнообразие его соединений, следующие:

- способность к образованию цепочек и колец, причём длина цепочек является практически неограниченной, а сами они могут ветвиться, создавая сложные трёхмерные структуры;
- способность образовывать кратные (двойные и тройные) связи друг с другом, а также с атомами кислорода, азота и других элементов;
- способность давать устойчивые ковалентные связи с большинством элементов периодической системы.

Ключ к пониманию свойств органических соединений даёт теория их химического строения.

---

#### 8.1. Теория химического строения органических соединений

---

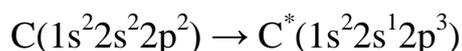
Решающая роль в разработке теории строения органических соединений принадлежит русскому учёному А.М. Бутлерову (1828-1886). Он ввёл понятие о химическом строении вещества (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил зависимость свойств веществ от их строения, показал, что

его теория имеет большое практическое значение в предсказании и получении новых веществ. В теории А.М. Бутлерова можно выделить четыре главных положения:

- все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определённой последовательности, согласно их валентности;
- свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекул, но и от порядка соединения атомов в молекулах;
- по свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предсказать свойства;
- атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга.

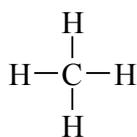
Рассмотрим каждое положение несколько подробнее.

**Первое положение:** А.М. Бутлеров предполагал, что углерод в органических соединениях четырёхвалентен. Исследования строения атомов и природы химической связи подтвердили это предположение. Согласно современным представлениям, химическая ковалентная связь возникает за счёт неспаренных электронов атома. Так, атом углерода при образовании органического соединения переходит из основного электронного состояния в возбуждённое:

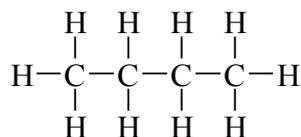


Четыре орбитали атома углерода, содержащие неспаренные электроны, позволяют атому образовать четыре ковалентные связи, т.е. быть четырёхвалентным в соединениях.

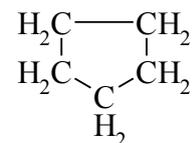
Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А.М. Бутлеров назвал химическим строением. Химическое строение веществ отражается в их *структурных* формулах. Например, структурные формулы метана (CH<sub>4</sub>), бутана (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), циклопентана (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) выглядят так:



метан



бутан

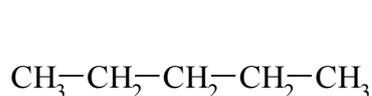


циклопентан

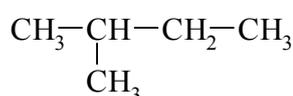
**Второе положение** теории А.М. Бутлерова объяснило, в частности, явление *изомерии*: проявление различных свойств соединениями, имеющими одинаковый состав. Такие вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение и свойства, называются **изомерами** (от греч. *isos* – равный, одинаковый, *meros* – доля, часть).

Различают несколько видов изомерии:

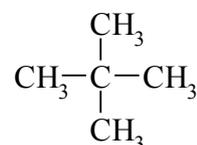
1. *Изомерия цепи атомов углерода*: цепь может быть линейной или разветвлённой. Принято соединения, имеющие прямую углеродную цепь, называть *нормальными*, а имеющие разветвлённую цепь - *изосоединениями*. Например, молекулярной (эмпирической) формуле  $C_5H_{12}$  соответствуют три изомера:



пентан



2-метилбутан

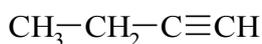


2,2-диметилпропан

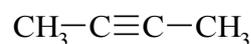
Этот вид изомерии существует не только у углеводородов. Например,  $C_6$  – аминокислота существует в трёх формах:

линейная	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\substack{  \\ NH_2}}{CH}-COOH$	норлейцин или $\alpha$ -аминокапроновая кислота
разветвленные	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ HC-CH_2-CH-COOH \\   \quad   \\ CH_3 \quad NH_2 \end{array}$	лейцин или $\alpha$ -аминоизокапроновая кислота
	$CH_3-CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{  \\ NH_2}}{CH}-COOH$	изолейцин или $\alpha$ -амино- $\beta$ -метилвалериановая кислота

2. *Изомерия положения двойной или тройной связей*: подобные изомеры встречаются среди ненасыщенных соединений, например, среди ненасыщенных углеводородов. Так, молекулярной формуле  $C_4H_6$  соответствуют два вещества:

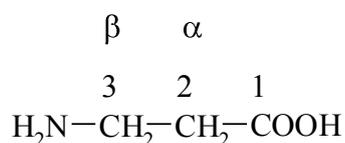


1-бутин



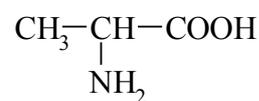
2-бутин

3. *Изомерия положения функциональной группы* или отдельных атомов в молекуле. Так, аминокислоты могут давать изомеры по положению аминогруппы: аминокислота аланин  $C_3H_7O_2N$  может быть представлена как



3-аминопропионовая кислота

или  $\beta$ -аланин

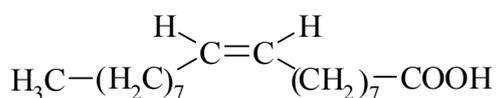


2-аминопропионовая кислота

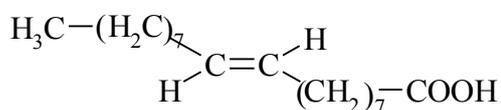
или  $\alpha$ -аланин

4. *Пространственная или стереоизомерия* (от греч. *stereos* – объёмный, пространственный). Этот вид изомерии проявляется в том, что разные атомы или группы атомов могут занимать различное положение в пространстве:

а) геометрическая или цис-транс-изомерия. Заместители при атомах, связанных двойной связью, могут принимать две возможные ориентации: по одну сторону от двойной связи (цис-положение) или по разные стороны (транс-положение). Например, ненасыщенная жирная кислота олеиновая существует в двух изомерных формах:



цис-изомер

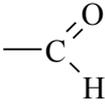


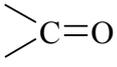
транс-изомер

б) оптическая изомерия. Свойственна молекулам, имеющим *хиральный* центр (от греч. *cheir* - рука). Хиральность служит причиной образования структур, которые нельзя совместить, т.к. они являются зеркальными изображениями друг друга (как ладони рук). Наиболее частая причина хиральных свойств – наличие в молекуле *асимметрического атома углерода*, т.е. атома с четырьмя различными заместителями. Две формы – энантиомеры (греч. *enantios* – противоположный, *meros* - часть) с различной конфигурацией носят название D и L-формы (см. гл. 9, 10). Энантиомеры имеют очень близкие химические свойства. Основное отличие между ними состоит в том, что они вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях. Правовращение обозначается знаком (+) или D-, левовращение – знаком (–) или L-. Оказалось, что не все D-изомеры углеводов

обладают правовращением. Например, среди углеводов D-рибоза, D-фруктоза являются левовращающими. Поэтому принято обозначать оптические изомеры и символами D- и L-, и знаками (+) и (-). Обычная форма глюкозы, встречающаяся в природе, является D(+), фруктозы – D(-) изомерами.

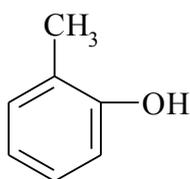
5. *Динамическая изомерия* (кето-енольная изомерия). Карбонильная группа

может быть представлена в виде альдегидной  или кетонной группы

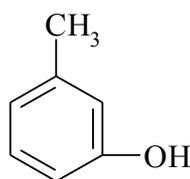
 . По этому признаку различают, например альдегидо- и кетоизомеры простых углеводов (см. гл. X).

6. Изомерия, характерная для органических соединений, в молекуле которых имеется бензольное кольцо. В зависимости от расположения заместителей в бензольном кольце, различают орто-, мета- и пара-изомерию. Так, например, если в бензольном кольце имеются два заместителя – CH<sub>3</sub> и –OH, то такое вещество называется крезолом (образуется в кишечнике в результате бактериального гниения соответствующих аминокислот).

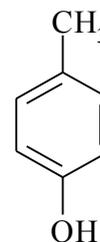
Изомеры крезола выглядят так:



орто-крезол



мета-крезол

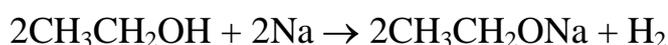


пара-крезол

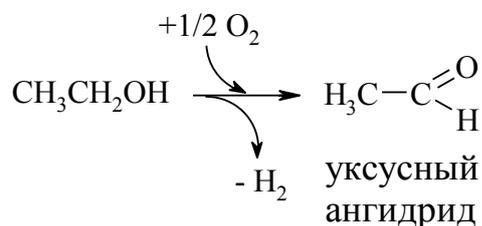
Атомы углерода в молекулах органических соединений занимают неодинаковое положение: *крайние* атомы углерода в цепи соединены только с одним соседним углеродным атомом и называются *первичными*; если атом углерода находится в середине цепи и связан с *двумя* соседними атомами углерода, он называется *вторичным*, если с *тремя* – *третичным* и т.д. Нетрудно заметить, что в нормальной цепи имеются только первичные и вторичные атомы углерода, а у изо соединений могут быть ещё третичные и четвертичные атомы углерода.

**Третье положение** теории А.М. Бутлерова тесно связано и иллюстрируется вторым положением, в частности тем, что состав, сочетание атомов в функциональных группах и особенности строения молекулы определяют её активность в химических взаимодействиях и биологическую роль. Так, аминокислоты, входящие в состав белков – α, L-изомеры, а природные моносахара – D-изомеры.

**Четвёртое положение** теории А.М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов друг на друга можно подтвердить множеством примеров. Один из них: в состав молекул этилового спирта  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  входят 6 атомов водорода, однако лишь один из них (в  $-\text{OH}$  группе) обладает достаточно высокой активностью и может быть замещён на металл (так образуются алкоголяты металлов)



Подвижность одного атома водорода объясняется влиянием связанного с ним кислорода. Под влиянием этого атома кислорода находится и ближайший атом углерода. Например, при окислении именно этот углерод теряет 2 атома водорода:



В результате взаимного влияния атомов в молекуле, атомы водорода при первичных, вторичных и третичных атомах углерода обладают различной подвижностью. В.В. Марковников установил, что при замещении атомов водорода на другие атомы или группы атомов, предпочтительно замещаются связанные с наименее гидрогенизированными атомами углерода, т.е. по порядку: с третичным, вторичным, наконец, с первичным атомом углерода.

## 8.2. Классификация органических соединений

В основу классификации органических веществ могут быть положены различные признаки.

1. На основе строения углеродной цепи органические вещества делятся на:

- *ациклические* (алифатические) – имеют линейную или разветвлённую углеродную цепь;
- *циклические* – могут быть *гомоциклическими* (карбоциклическими, алициклическими): они имеют в цикле только атомы углерода и *гетероциклическими* (имеют в цикле атомы и других элементов, кроме углерода).

Различаются также по числу циклов в молекуле (моно-, би-, три- и полициклические) и характеру связей, соединяющих атомы углерода. В больших количествах подобные соединения содержатся в нефти.

2. По типу связей между атомами углерода органические соединения делят на:

- насыщенные (предельные);
- ненасыщенные (непредельные), имеющие двойные или тройные связи между атомами углерода.

3. На основе элементарного состава органические вещества можно классифицировать, как:

- углеводороды (содержат только углерод и водород);
- производные углеводородов (содержат атомы и других элементов: чаще всего – кислорода, азота, фосфора, серы, металлов).

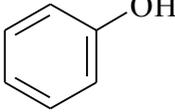
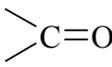
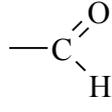
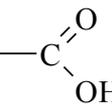
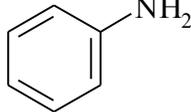
**Углеводороды** в свою очередь классифицируются на:

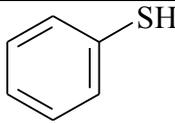
1. алканы или парафины, предельные или насыщенные углеводороды;
2. ненасыщенные углеводороды: 2.1. алкены (олефины); 2.2. алкины (ацетилены); 2.3. алкадиены (диеновые);
3. ароматические углеводороды.

**Производные углеводородов** классифицируются по характеру функциональных групп (таблица 8.1.). *Функциональной* группой называется атом (кроме водорода) или группа атомов, обладающие реакционной способностью и определяющие свойства соединений.

Таблица 8.1.

## Важнейшие функциональные группы и классы органических соединений

Группа	Класс соединений	Пример соединений	Общая формула
1	2	3	4
<b>Гидроксильная группа (гидрокси-, окси)</b>			
-OH	спирты, фенолы	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этиловый спирт $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HC}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$ глицерин  фенол	R-OH
<b>Карбонильная группа</b>			
 кетонная	кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ацетон	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$
 альдегидная	альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ уксусный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
<b>Карбоксильная группа</b>			
 	карбоновые кислоты	$\text{CH}_3\text{COOH}$ уксусная кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ пропионовая кислота	R-COOH
<b>Аминогруппа</b>			
-NH <sub>2</sub> (первичная)	амины	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$ метиламин  анилин	R-NH <sub>2</sub>
 (вторичная) иминогруппа		$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ диметиламин	R-NH-R

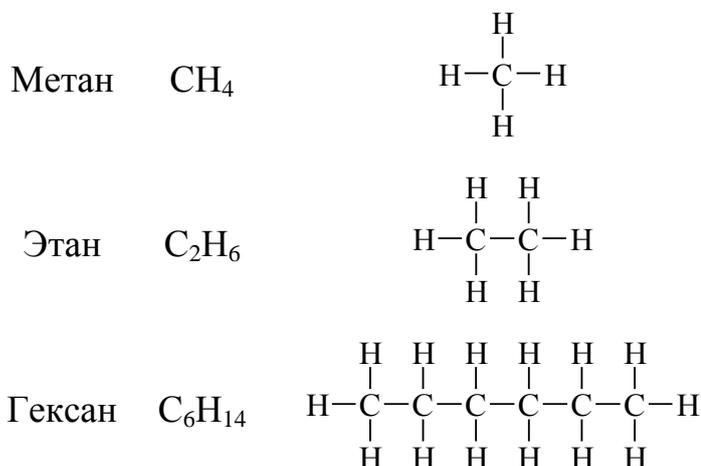
1	2	3	4
<b>Сульфгидрильная группа (меркапто-)</b>			
-SH	меркаптаны (тиолы)	$\text{CH}_3\text{SH}$ метил- меркаптан <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 20px;">  </div> тиофенол	R-SH
<b>Дисульфидная группа</b>			
-S-S-	дисульфиды	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array} $ цистин	R-S-S-R

### 8.3. Углеводороды.

1. **Предельные** (насыщенные) **углеводороды** = алканы = парафины (от лат. *parrum affinis* – малоактивный).

Общая формула:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Атомы углерода в молекулах предельных углеводородов соединяются между собой одинарными связями, а все остальные валентности атомов углерода затрачиваются на соединение с водородом (насыщены водородом до предела); не присоединяют водород и другие элементы.



Структурные формулы указывают лишь на то, в какой последовательности связаны атомы углерода в молекуле. В действительности же молекулы имеют трёхмерное строение и атомы углерода расположены так, что линии, соединяющие центр атома углерода с центрами двух соседних атомов углерода, образуют угол  $109^{\circ}28'$ .

*Гомологический ряд* предельных углеводородов включает углеводороды с числом углеродных атомов до 20. Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов  $\text{CH}_2$ , это – *гомологическая разность* (табл. 8.2.).

*Изомерия* в ряду предельных углеводородов обусловлена различием в строении углеродной цепи. Начиная от бутана ( $\text{C}_4$ ) возможно существование как прямой, так и разветвлённой цепи, т.к. каждый следующий атом углерода может присоединяться как в конец, так и в середину цепи.

Например: изомеры  $\text{C}_4$  имеют следующее строение:

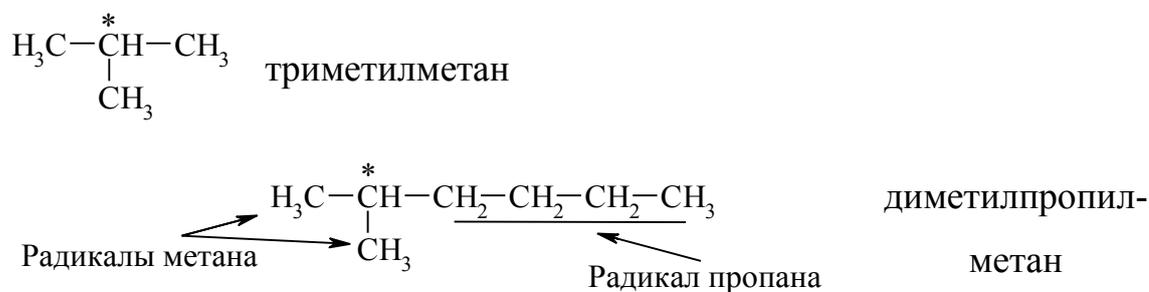


Таблица 8.2.

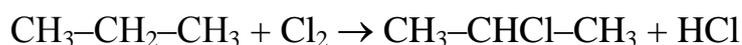
Предельные углеводороды ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ )

№ пп	Формула	Название	Радикал	Название радикала	Агрегатное состояние
1	$\text{CH}_4$	метан	$-\text{CH}_3$	метил-	газы
2	$\text{C}_2\text{H}_6$	этан	$-\text{C}_2\text{H}_5$	этил-	
3	$\text{C}_3\text{H}_8$	пропан	$-\text{C}_3\text{H}_7$	пропил-	
4	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	бутан	$-\text{C}_4\text{H}_9$	бутил-	
5	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	пентан	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	пентил-	жидкости
6	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	гексан	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	гексил-	
7	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	гептан	$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	гептил-	
8	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	октан	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	октил-	
9	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	нонан	$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	нонил-	
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	децил-	

При построении рациональных названий предельных углеводородов они рассматриваются как *производные метана*, у которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. За основу ("метановый" углеродный атом) принимают тот, который связан с наибольшим числом атомов углерода(\*).

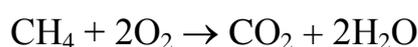


При обычной температуре предельные углеводороды инертны и не вступают в химические реакции. При повышенной температуре они могут вступать в реакции замещения, например, галоидирование (замещение водорода на галоид) или нитрование (замещение атома водорода на нитрогруппу).



Алканы – главная составная часть природного газа и нефти.

Все предельные углеводороды – вещества горючие, обладающие высокой теплотворной способностью, в связи с чем используются в качестве моторного топлива, в бытовых и промышленных газовых приборах и установках.



## 2. Непредельные (ненасыщенные) углеводороды.

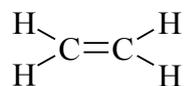
### 2.1. Этиленовые углеводороды = алкены или олефины.

Общая формула этиленовых углеводородов:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . По сравнению с предельными углеводородами у них не хватает двух атомов водорода до полного насыщения валентностей атомов углерода, т.е. в молекуле имеется *одна двойная связь* между атомами углерода.

Гомологи непредельных углеводородов отличаются друг от друга также, как и предельные, на группировку  $-\text{CH}_2$ . Однако, число изомеров этиленовых углеводородов при одинаковом количестве атомов в молекуле больше, чем у пре-

дельных углеводородов. Это объясняется тем, что изомеры могут отличаться не только строением цепи углеродных атомов, но и положением двойной связи.

При построении рациональных названий этиленовых углеводородов они рассматриваются, как *производные этилена*:



у которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. За основу берётся простейший углеводород данного гомологического ряда.

Например:  $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$  Выделяем в формуле этиленовую группировку  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и отмечаем, что один атом водорода замещён на метильный радикал. Получаем название: метилэтилен. В гомологическом ряду этиленов углеводороды с прямой цепью называют так: в названии предельного углеводорода заменяют окончание "-ан" на "-ен": пентан – пентен, гексан – гексен и т.п.

В отличие от предельных углеводородов, этиленовые углеводороды способны к реакциям *присоединения* по месту разрыва двойной связи: водорода, галогенов, галогеноводородных кислот, серной кислоты, воды, а также – к полимеризации. Реакция полимеризации этиленовых углеводородов широко используется для получения пластмасс, каучука, полиэтилена и т.п.

2.2. *Ацетиленовые углеводороды (алкины)*. Их общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  показывает, что для полного насыщения у ацетиленовых углеводородов нехватает четырёх водородных атомов. В их молекуле присутствует одна тройная связь. Для алкинов характерны два вида структурной изомерии: изомерия цепи и изомерия положения тройной связи. Название углеводородов ацетиленового ряда образуется путём замены окончания "-ен" на "-ин": гептан – гептен – гептин и т.п.

Как и этиленовые углеводороды, ацетилены способны к реакциям окисления, присоединения, полимеризации.

2.3. *Алкадиены или диеновые углеводороды*, непредельные углеводороды, содержащие в углеродной цепи молекулы две двойные связи. Общая формула диеновых углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Следовательно, любой алкадиен может рассмат-

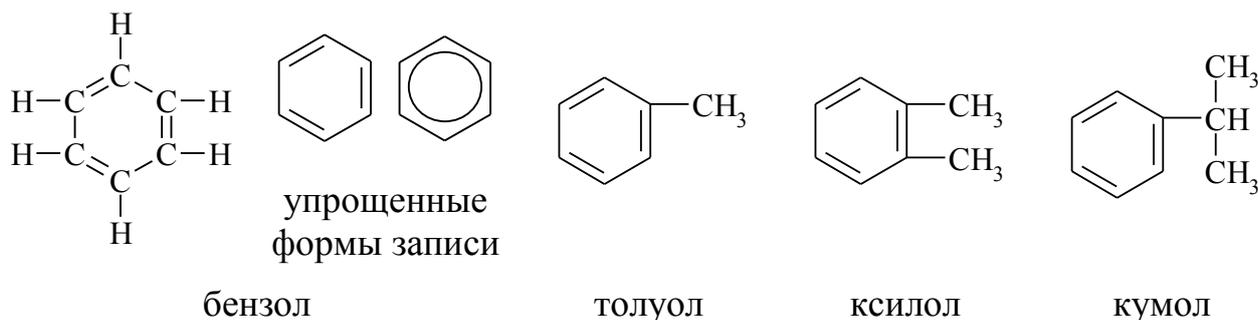
риваться как изомер алкина с тем же числом углеродных атомов. Названия диеновых углеводородов производят от названий алканов с тем же числом углеродных атомов, заменяя окончание "-ан" на "-адиен". Например, пропан – пропадиен, бутан – бутадиен и т.п.

В зависимости от положения двойных связей в молекулах различают алкадиены с *кумулярованными связями* (двойные связи находятся при одном атоме углерода), например  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ; с *сопряжёнными связями* (две двойные связи разделены одной одинарной), например  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; с *изолированными связями* (две двойные связи разделены несколькими одинарными), например  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Наибольшее практическое значение имеют алкадиены с сопряжёнными двойными связями.

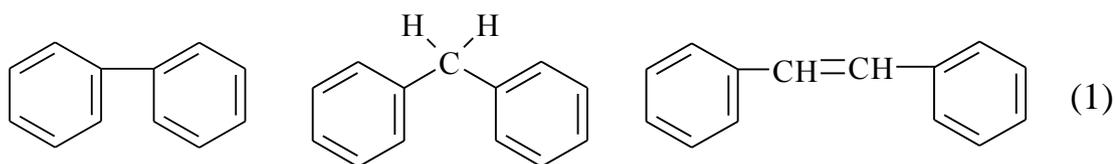
По химическим свойствам диеновые углеводороды подобны алкинам. Наибольшее практическое значение имеют диены, продуктами полимеризации которых служит синтетический каучук это – бутадиен (дивинил) и метилбутадиен (изопрен).

### 3. Ароматические углеводороды (арены).

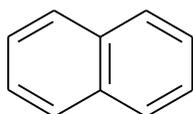
К ароматическим углеводородам относятся соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические структуры – бензольные ядра.



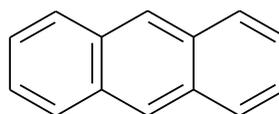
Приведённые арены представляют группу моноциклических. Существуют полициклические. В зависимости от строения и связей между циклами они могут быть с *изолированными* (1) или *сопряженными* (2) ядрами



бифенил



дифенилметан



стильбен

(2)

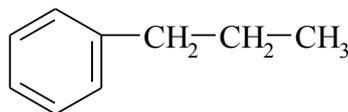
нафталин

антрацен

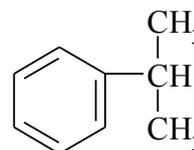
Производные бензола, в которых атомы водорода замещены на алкильный радикал, называются *гомологами* бензола. Общая формула таких соединений  $C_nH_{2n-6}$ . Однозамещённые бензолы изомеров не имеют. Двухзамещённые бензолы существуют в трёх изомерных формах: орто-, мета- и пара- (см. выше).

Изомерия также может быть обусловлена

а) различным строением боковых цепей:

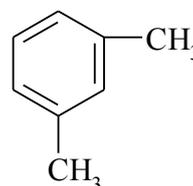
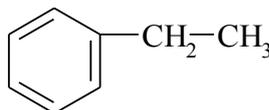


пропилбензол



изопропилбензол

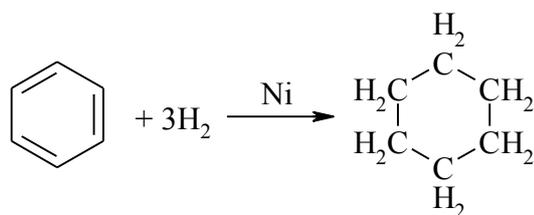
б) наличием разных радикалов в боковых цепях при одинаковом количестве атомов углерода в молекуле:



По физическим свойствам бензол – бесцветная жидкость с характерным запахом, легко переходит в твёрдое состояние (при  $t^\circ = 5,5^\circ C$ ). Для бензола характерны реакции *замещения* атомов водорода в бензольном кольце:

- 1) нитрование – замещение водорода на группу  $NO_2$ ;
- 2) сульфирование - замещение водорода на сульфогруппу  $-SO_3H$ ;
- 3) алкилирование – замещение водорода на углеводородный радикал.

Одна из немногих реакций *присоединения*, в которую может вступать бензол, - реакция гидрирования (присоединение атомов водорода) в присутствии катализаторов: Pt или Ni.



Бензол является важным сырьём для получения других ароматических соединений и полимеров. Бензол применяется в производстве красителей, пластмасс, взрывчатых веществ, лекарств, ядохимикатов. Его используют как растворитель лаков и красок. Бензол входит в состав топлива, используемого в двигателях внутреннего сгорания.

## 8.4. Производные углеводородов

### 8.4.1. Спирты

Спирты – органические соединения, содержащие функциональную гидроксильную группу, связанную с углеводородным радикалом. Спирты бывают *одноатомные*, их формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  или  $\text{R-OH}$  и *многоатомные*, их формулу можно вывести из формул соответствующих углеводородов, заменяя в них атомы водорода гидроксильными группами. Названия спиртов образуются из названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса - ол: метан – метанол, бутан – бутанол и т.п.

Изомерия одноатомных спиртов обусловлена двумя причинами:

- 1) прямая или разветвлённая цепь углеродных атомов;
- 2) положение гидроксильной группы у первичного, вторичного или третичного углеродного атома (начиная от бутанола, точнее – изобутанола).

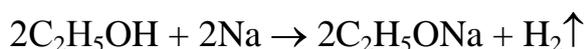
По агрегатному состоянию спирты  $\text{C}_1\text{--C}_{11}$  – жидкости, от  $\text{C}_{12}$  и выше – твёрдые вещества. Растворимость в воде зависит от длины углеводородного радикала: (чем он длиннее, тем растворимость ниже) и от числа групп  $\text{-OH}$  в молекуле. Высшие спирты, начиная с  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$ , в воде практически нерастворимы. У низших спиртов проявляется особый тип межмолекулярного взаимодействия – водородная связь как между молекулами спирта, так и между молекулами спирта и

воды. При этом уменьшается летучесть спирта (по сравнению с углеводородами) и увеличивается растворимость. Метанол, этанол и пропанол имеют специфический алкогольный запах, у следующих за ними гомологов – характерный неприятный запах, высшие спирты запаха не имеют.

Метанол – сильный яд! Приём даже в небольших дозах может привести к слепоте и смерти.

Химические свойства спиртов:

1) взаимодействие со щелочными металлами с образованием алкоголятов:



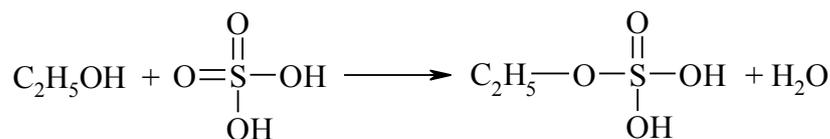
2) образование простых эфиров:



диэтиловый эфир

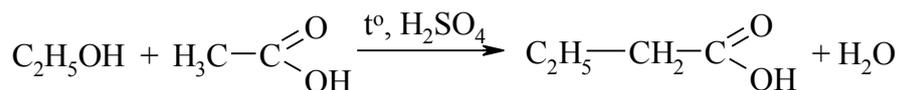
3) образование сложных эфиров:

а) с минеральными кислотами:



этиловый эфир серной кислоты

б) с карбоновыми кислотами:



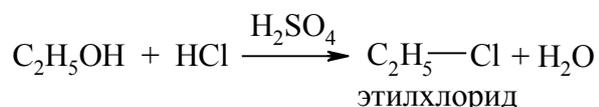
этиловый эфир уксусной кислоты

4) дегидратация при высокой температуре в присутствии водоотнимающих веществ приводит к образованию непредельных углеводородов:



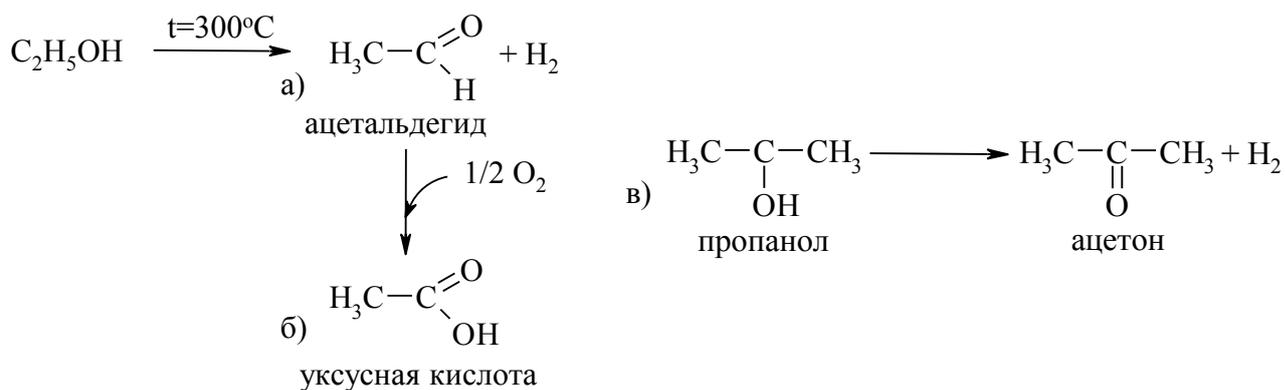
этилен

5) замещение гидроксильной группы галогеном в реакциях с галогенами или галогеноводородными кислотами:



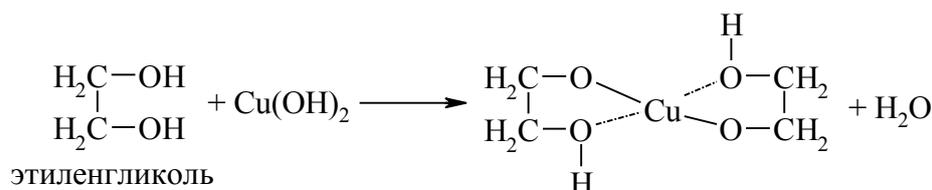
этилхлорид

6) окисление до: а) альдегидов; б) карбоновых кислот; в) кетонов:



У многоатомных спиртов сохраняются свойства одноатомных, однако увеличение числа гидроксильных групп усиливает кислотный характер и позволяет образовывать алкоголяты не только со щелочными металлами, но и с гидроксидами тяжёлых металлов.

Качественной реакцией на многоатомные спирты служит реакция с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с образованием внутрикислотного соединения алкоголята меди (синего цвета):

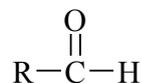



---

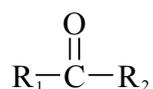
### 8.4.2. Альдегиды. Кетоны

---

Альдегиды – класс органических соединений, содержащих функциональную карбонильную группу:



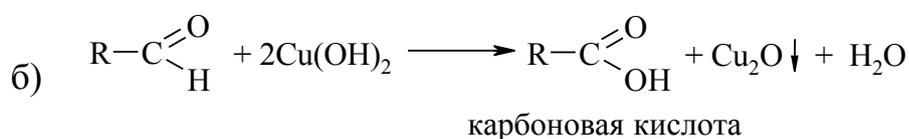
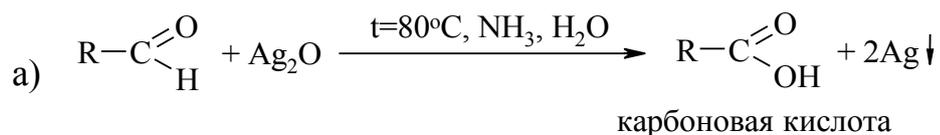
Кетоны содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами:



В зависимости от радикала, карбонильные соединения могут быть насыщенными, ненасыщенными, алифатическими, ароматическими и гетероциклическими.

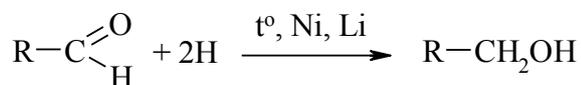
Карбонильная группа – одна из наиболее реакционноспособных функциональных групп. Характерными реакциями являются: окисление, восстановление, замещение карбонильного кислорода, конденсация, полимеризация.

1) реакция окисления до карбоновых кислот. Качественными реакциями на карбонильную группу служат: а) восстановление серебра (из аммиачного раствора оксида серебра) – реакция "серебряного зеркала" и б) окисление альдегидов гидроксидом меди (II) с восстановлением Cu (II) до Cu (I).



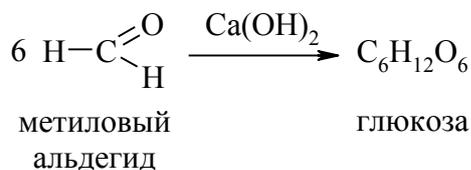
Кетоны, в отличие от альдегидов, окисляются с большим трудом только сильными окислителями с разрывом углерод – углеродной связи.

2) реакция восстановления (гидрогенизации) до спиртов



Кетоны в аналогичной реакции дают вторичные спирты.

3) реакция полимеризации. Характерным примером является реакция, открытая А.М. Бутлеровым.



Полимеризация альдегидов катализируется также минеральными кислотами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, уксусной кислотой и др.), при этом образуются незамкнутые цепи или циклические молекулы полимера.

4) поликонденсация сопровождается выделением воды и может происходить при взаимодействии а) альдегида с альдегидом; б) альдегида с кетоном; в) кетона с кетоном.

5) реакция взаимодействия со спиртами приводит к образованию полуацеталей и ацеталей:



### 8.4.3. Карбоновые кислоты

**Карбоновые кислоты** – это органические соединения, содержащие функциональную *карбоксильную* группу –COOH. Их можно рассматривать, как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены карбоксильной группой. По числу карбоксильных групп различают одноосновные (монокарбоновые), двухосновные (дикарбоновые) и многоосновные (трикарбоновые) кислоты. По характеру радикала, связанного с карбоксильной группой, различают предельные, непредельные и ароматические карбоновые кислоты.

#### *Одноосновные насыщенные (предельные) карбоновые кислоты*

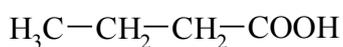
Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот с цепью до 6 атомов углерода представлен в таблице 8.3.

Таблица 8.3.

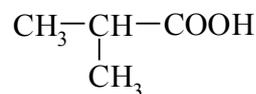
#### Одноосновные насыщенные (предельные) карбоновые кислоты

углеводород	монокарбоновая кислота		
	формула	название	
		тривиальное	рациональное
CH <sub>4</sub> метан	HCOOH	муравьиная	метановая
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> этан	CH <sub>3</sub> COOH	уксусная	этановая
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> пропан	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	пропионовая	пропановая
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> бутан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	масляная	бутановая
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> пентан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	валериановая	пентановая
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	капроновая	гексановая

Общая формула одноосновных насыщенных карбоновых кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$ . Изомерия кислот зависит от строения радикала; изомеры появляются, начиная с  $C_4$  – кислоты (масляной).



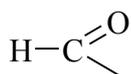
масляная (бутановая) кислота



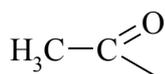
изомасляная

(2-метилпропановая) кислота

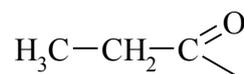
Группа  $R-C(=O)$  носит название кислотного радикала или "ацила", а реакции с участием ацила называют реакциями ацилирования. Радикалы наиболее распространенных кислот



формил-



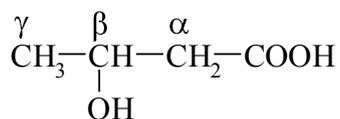
ацетил-



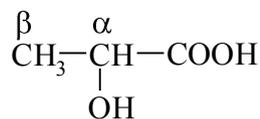
пропионил-

**Непредельные одноосновные карбоновые кислоты** – это соединения, которые содержат в радикале, связанном с карбоксильной группой, одну или несколько ненасыщенных связей. Для них характерны следующие виды изомерии: а) структурная; б) по положению кратной связи в углеродной цепи относительно карбоксила; в) цис-транс изомерия.

**Оксикислоты** – карбоновые кислоты, содержащие гидроксильную группу. Её положение указывается буквами греческого алфавита:



$\beta$ -оксимасляная кислота



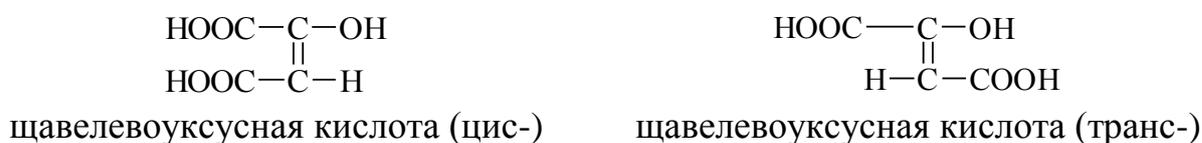
$\alpha$ -оксипропионовая кислота

Для оксикислот характерна структурная изомерия: а) изомерия цепи; б) изомерия положения гидроксильной группы; в) стереоизомерия (оптическая или зеркальная).

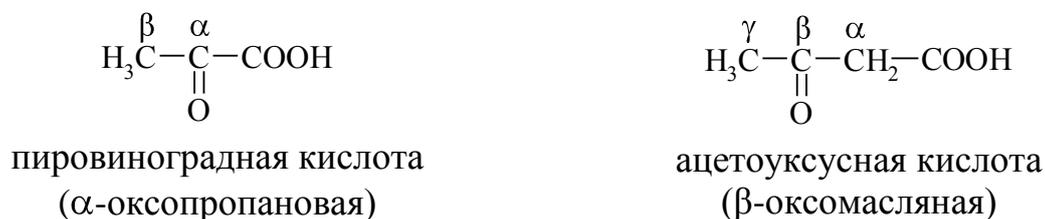
**Двухосновные кислоты**, или дикарбоновые соединения, содержат в молекуле две карбоксильные группы. Гомологический ряд двухосновных предельных кислот выглядит так:

<i>Название кислоты</i>	<i>Формула</i>
Щавелевая	HOOC – COOH
Малоновая	HOOC – CH <sub>2</sub> – COOH
Янтарная	HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – COOH
Глутаровая	HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> – COOH
Адипиновая	HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> – COOH
Пимелиновая	HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> – COOH

Представители дикарбоновых непредельных кислот, активно участвующие в клеточном обмене:



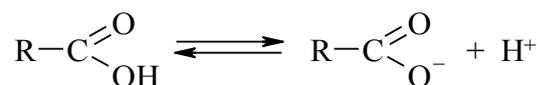
**Кетокислоты** (оксокислоты) – это производные карбоновых кислот, содержащие в радикале кетонную группу. В обмене веществ существенную роль играют пировиноградная и ацетоуксусная кислота.



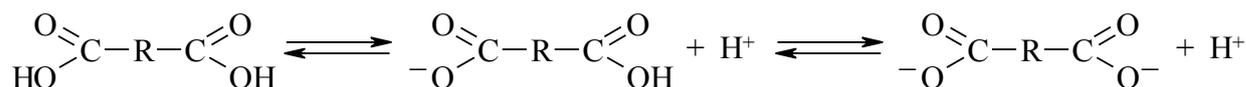
Пировиноградная кислота является общим промежуточным продуктом в обмене углеводов, белков и жиров (триацилглицеринов), ацетоуксусная кислота образуется в печени, как побочный продукт обмена липидов, при нарушении обмена липидов может достигать в крови уровня, опасного для здоровья и жизни.

*Химические свойства карбоновых кислот.*

Подобно минеральным кислотам, карбоновые кислоты диссоциируют с образованием протона водорода ( $H^+$ ) и аниона кислотного остатка:

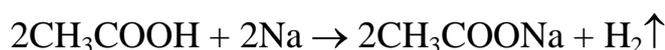


Карбоновые кислоты являются слабыми электролитами. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, их кислотность выше, чем одноосновных кислот.

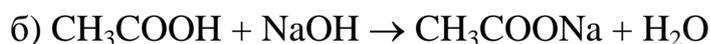
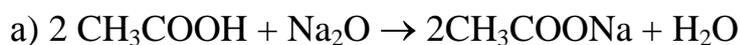


Для карбоновых кислот характерны реакции, обусловленные кислотными свойствами, а также реакции замещения гидроксильной группы.

1. Взаимодействие с активными металлами с образованием солей и водорода:



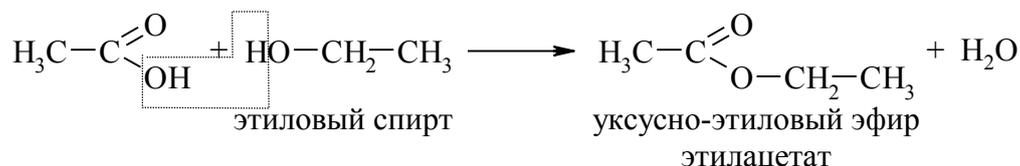
2. Взаимодействие с основными оксидами и основаниями с образованием солей и воды:



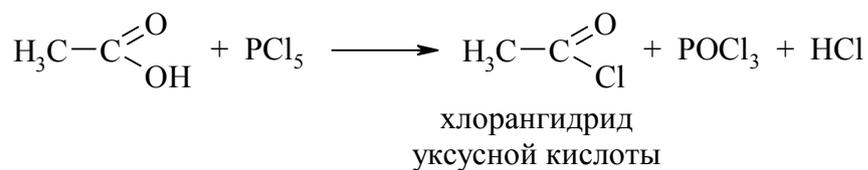
С водным раствором аммиака, проявляющего свойства оснований, карбоновые кислоты также образуют соли:



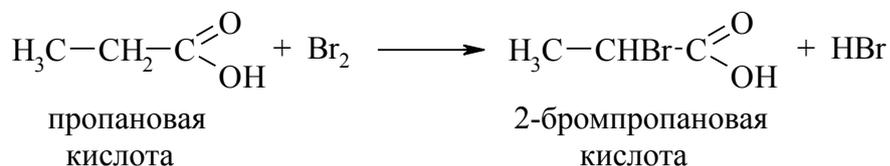
3. Взаимодействие со спиртами (в присутствии сильных неорганических кислот) с образованием сложных эфиров (реакция этерификации):



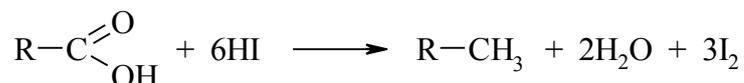
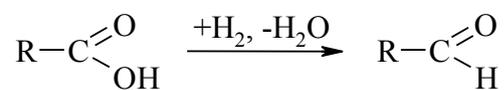
4. Взаимодействие с галогенидами фосфора и серы, которое приводит к замещению гидроксильной группы галогеном с образованием галогенангидридов:



5. Взаимодействие с галогенами (подобно углеводородам) с образованием галогензамещённых кислот:

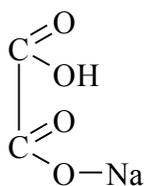


6. Кислоты восстанавливаются до альдегидов, первичных спиртов и углеводородов. Восстановление предельных кислот происходит с большим трудом:

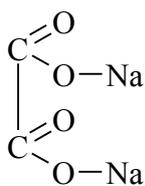


Непредельные кислоты, как и соответствующие углеводороды, присоединяют водород (реакция гидрогенизации) и галогены (реакция галогенирования) по кратным связям. Таким образом, они являются бифункциональными соединениями, т.к. проявляют как свойства кислот, так и свойства ненасыщенных соединений.

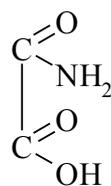
Двухосновные карбоновые кислоты вступают в те же реакции, которые характерны для одноосновных кислот. Они дают два ряда производных, в образовании которых участвуют одна или две карбоксильные группы. Так двухосновные кислоты образуют:



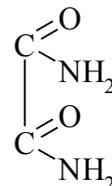
кислые соли



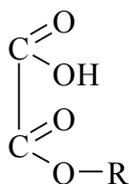
средние соли



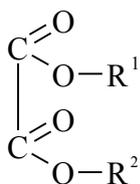
неполные амиды



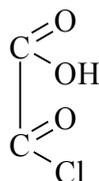
полные амиды



кислые эфиры



полные эфиры



неполные

галогенангидриды



полные

галогенангидриды

$R^1, R^2$  – радикалы спиртов

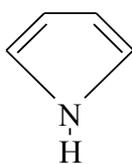
Оксикарбоновые и кетокрбоновые кислоты проявляют также свойства как кислот, так и соответственно, спиртов и кетонов.

Карбоновые кислоты активно участвуют в процессах обмена веществ и входят в состав более сложных органических веществ, например – липидов.

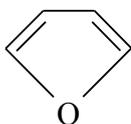
#### 8.4.4. Гетероциклические соединения

Гетероциклическими называются такие органические соединения, в циклах которых наряду с атомами углерода содержатся и атомы других элементов. Атомы других элементов (кроме водорода), входящие в состав гетероциклов, называются гетероатомами. Наиболее часто роль гетероатомов исполняют сера, кислород, азот. Гетероциклические соединения могут иметь в цикле 3, 4, 5, 6 и более атомов. Пяти- и шестичленные циклы, как в ряду карбоциклических соединений, образуются наиболее легко и отличаются наибольшей прочностью.

##### Пятичленные гетероциклы



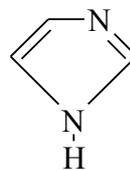
пиррол



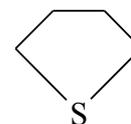
фуран



тиофен



имидазол



тиофан

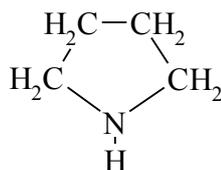
На основе пятичленных гетероциклов построен ряд биогенных веществ. Пиррол входит в состав порфирина, объединяющего четыре пиррольных кольца. Соединяясь координационными связями с двухвалентным железом, порфириновая структура образует гем. Гем играет роль простетической группы гемопротейнов: гемоглобина и миоглобина, ферментов: каталазы, пероксидазы и цитохромов. Аналогичная структура, содержащая кобальт, характерна для витамина  $B_{12}$  (циан-

кобаламина), а содержащая магний – для зелёного пигмента растений – хлорофилла.

Кольцевую фуранозную форму имеют такие моносахариды, как рибоза, рибулёза, дезоксирибоза, фруктоза и полимеры.

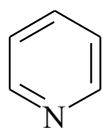
Кольцо тиофена входит в состав витамина Н (биотина), его N-содержащий аналог – в состав тиамина (витамина В<sub>1</sub>), имидазольное кольцо – основа аминокислоты гистидина.

Восстановленный пиррол называется пирролидином,

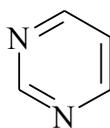


а образованные из него карбоновые кислоты (иминокислоты) пролин и оксипролин относятся к протеиногенным аминокислотам (см. гл. 9)

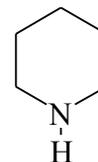
### Шестичленные гетероциклы



пиридин

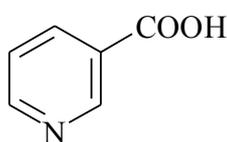


пиримидин

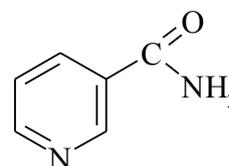


пиперидин

Ядро *пиридина* содержится в молекуле витамина РР (ниацин, никотиновая кислота, противопеллагрический). Витаминную активность проявляет как никотиновая кислота, так и её амид, который к тому же служит активной группировкой никотинамидных коферментов НАД и НАДФ (см. гл. 12)



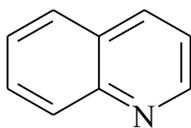
никотиновая кислота



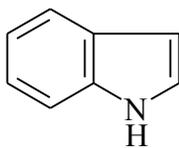
амид никотиновой кислоты

*Пиримидин* – родоначальник азотистых оснований (урацила, тимина и цитозина), входящих в состав нуклеотидов и нуклеиновых кислот (см. гл. 12)

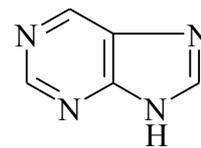
Большое значение имеют гетероциклы, конденсированные с бензольным кольцом или другим гетероциклом.



хинолин



индол



пурин

Прежде всего, следует отметить роль *пурина*, как основы пуриновых оснований аденина и гуанина, входящих в состав нуклеотидов, нуклеотидных коферментов и нуклеиновых кислот. К производным пурина относятся такие соединения, как *кофеин* и *теобромин*, содержащиеся в кофе и чае. Подобные азотсодержащие гетероциклические соединения, обладающие основными свойствами и высокой физиологической активностью, вырабатываются растениями и называются алкалоидами. Некоторые алкалоиды представляют собой комбинацию разных гетероциклов. Так, молекулы алкалоидов листьев табака (никотина и анабазина) являются комбинацией пиридина и пирролидина. К производным хинолина относятся *хинин* (лекарство от малярии), а также *морфин*, входящий в состав опиума – болеутоляющего и наркотического средства, получаемого из опийного мака.

Большое значение в растениеводстве имеют естественные или синтетические регуляторы роста растений (фитогормоны). Применяемые в ничтожно малых дозах, они стимулируют рост, развитие и плодоношение растений. Среди них на первом месте – производные индола (индолилуксусная кислота и др.) и пурина (группа цитокининов). Производным индола является также незаменимая протеиновая аминокислота – триптофан.

Таким образом, гетероциклические органические соединения представляют интерес как вещества, обладающие высокой физиологической активностью.

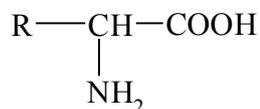
## ГЛАВА IX. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

### 9.1. Аминокислоты. Общая характеристика

**Аминокислоты** – такие карбоновые кислоты, в молекуле которых атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома замещен аминогруппой. Например:

<i>Карбоновые кислоты</i>	<i>Соответствующие аминокислоты</i>
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3\text{—COOH} \end{array}$ <p>уксусная кислота</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><math>\alpha</math>-аминоуксусная кислота или глицин</p>
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} \end{array}$ <p>пропионовая кислота</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><math>\alpha</math>-аминопропионовая кислота или аланин</p>
$\begin{array}{c} \gamma \quad \beta \quad \alpha \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \end{array}$ <p>масляная</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH—COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p><math>\alpha</math>-амино-<math>\beta</math>-оксималяная кислота или треонин</p>
$\begin{array}{c} \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha \\ \text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \end{array}$ <p>валериановая</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH—COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p><math>\alpha</math>-аминоизовалериановая кислота или валин</p>
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$ <p>капроновая кислота</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p><math>\alpha</math>-аминокапроновая кислота или норлейцин</p>

Общая формула  $\alpha$ -аминокислот



где R – радикал – часть молекулы, имеющая различное химическое строение.

Аминокислоты, входящие в состав белков называются **протеиногенными** (табл. 9.1.).

Таблица 9.1.

Протеиногенные аминокислоты

Название		Формула	Обозначение	Биологическая ценность
тривиальное	номенклатурное			
1	2	3	4	5
Моноаминомонокарбоновые ациклические				
Глицин	$\alpha$ -аминоуксусная	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Гли Gly	заменяемая
Аланин	$\alpha$ -аминопропионовая	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ала Ala	заменяемая
Серин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -гидроксипропионовая	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Сер Ser	заменяемая
Треонин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -гидроксимасляная	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Тре Thr	незаменимая
Валин	$\alpha$ -аминоизовалериановая	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Вал Val	незаменимая
Лейцин	$\alpha$ -аминоизокапроновая	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лей Leu	незаменимая
Изолейцин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -метил- $\beta$ -этилпропионовая	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Иле Ile	незаменимая

1	2	3	4	5
Цистеин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -тио- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Цис Cys	незаменимая
Метионин	$\alpha$ -амино- $\gamma$ -тио-метил- масляная	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Мет Met	незаменимая
Моноаминомонокарбоновые циклические				
Фенил- аланин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -фенил- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Фен Phe	незаменимая
Тирозин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -гидрокси- фенил- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Тир Tyr	незаменимая
Трипто- фан	$\alpha$ -амино- $\beta$ -индолил- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HC} \end{array} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HC} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{CH} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Три Trp	незаменимая
Гистидин	$\alpha$ -амино- $\beta$ - имидазол- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{N} \\    \\ \text{HC} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{CH} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2$	Гис His	условно незаменимая
Диаминомонокарбоновые				
Лизин	$\alpha, \epsilon$ - диамино- капроновая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лиз Lys	незаменимая

1	2	3	4	5
Аргинин	$\alpha$ -амино- $\delta$ -гуанидил- валериано- вая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad   \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{NH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Arg Arg	условноне- заменяемая
Орнитин	$\alpha, \delta$ - диамино- валериано- вая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad   \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Orn	заменяемая, в составе бел- ков встреча- ется редко
Моноаминодикарбоновые				
Аспара- гиновая	$\alpha$ -амино- янтарная	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp Asp	заменяемая
Глутами- новая	$\alpha$ -амино- глутаровая	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glu Glu	заменяемая
Диаминодикарбоновая				
Цистин	$\alpha, \alpha'$ - диамино- $\beta, \beta'$ -дитио- пропионовая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad   \\ \text{S} \qquad \text{NH}_2 \\   \\ \text{S} \qquad \text{NH}_2 \\   \qquad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	(Cys) <sub>2</sub> (Cys) <sub>2</sub>	заменяемая при наличии Цис
Иминокислоты				
Пролин	пирролидин- $\alpha$ -карбо- новая	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \qquad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Pro Pro	заменяемая
Гидро- ксипро- лин	о-гидрокси- пирролидин- $\alpha$ -карбо- новая	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\   \qquad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Op Hyp	заменяемая

---

## 9.2. Классификация аминокислот

---

В основу классификации аминокислот положены разные признаки.

1. По числу  $-COOH$  и  $-NH_2$  групп аминокислоты классифицируются на:

- моноаминомонокарбоновые (глицин, аланин, серин, треонин, валин и др.) – содержат одну аминогруппу и одну карбоксильную;
- диаминомонокарбоновые (лизин, аргинин, орнитин) – в составе радикала есть аминогруппа;
- моноаминодикарбоновые (аспарагиновая, глутаминовая кислоты) – в составе радикала есть карбоксильная группа;
- диаминодикарбоновые (цистин) – в составе радикала есть и аминогруппа и карбоксильная (цистин можно рассматривать как удвоенную молекулу цистеина с потерей двух атомов водорода).

2. По строению радикала аминокислоты классифицируются на:

- ациклические или алифатические (глицин, аланин, изолейцин и др.);
- циклические или ароматические (фенилаланин, тирозин и др.).

3. По полярности боковых цепей различают:

- неполярные или гидрофобные – алифатические аминокислоты, не несущие гетероатомов (N, O или S), циклических группировок; малополярны метионин и цистеин (цистеин существует только в недиссоциированном состоянии);
- полярные – аминокислоты, несущие сульфгидрильную, гидроксильную, амидную группы; в водных растворах эти аминокислоты могут быть
  - нейтральными (моноаминомонокарбоновые);
  - заряженными отрицательно (аспарагиновая, глутаминовая кислоты) за счет карбоксильных группы боковых цепей (дают кислую реакцию среды);
  - заряженными положительно (лизин, аргинин) за счет аминогрупп радикала (дают щелочную реакцию среды).

4. По биологической ценности для человека аминокислоты бывают:

- заменимые – могут вырабатываться в организме человека;
- незаменимые – не могут синтезироваться в организме человека и должны поступать с пищей (валин, лейцин, изолейцин, норлейцин, фенилаланин, триптофан, треонин, лизин, метуонин условно незаменимы – для детей – аргинин, гистидин).

5. По участию в обмене веществ (по продуктам их превращений) аминокислоты условно делят на:

- гликогенные – превращаются преимущественно в глюкозу (углеводы);
- кетогенные – превращаются преимущественно в кетоновые тела.

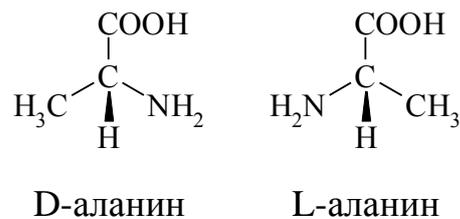
---

### 9.3. Физико-химические свойства аминокислот

---

Аминокислоты – кристаллы белого или желтого цвета, растворимость в воде разная, что зависит от химического состава радикала. Если в радикале преобладают гидрофобные группировки (например,  $-\text{CH}_3$ ), то аминокислоты плохо растворимы. Гидрофильные группировки ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) увеличивают растворимость аминокислот. В целом, аминокислоты можно называть бифилами.

Для аминокислот (кроме глицина) характерна стереоизомерия. Эталонном для определения принадлежности аминокислот к D- или L-ряду служит аминокислота аланин:



Во всех случаях, когда аминокислота содержит более одного асимметрического атома углерода, ее конфигурацию определяют по взаиморасположению замещающих групп при  $\alpha$ -углеродном атоме.

Преобладающее большинство природных аминокислот относится к L-ряду. Лишь в некоторых низкомолекулярных пептидах обнаружены в небольшом количестве D-аминокислоты.

При растворении аминокислот они диссоциируют и как кислоты, и как основания, то есть являются амфотерными электролитами.

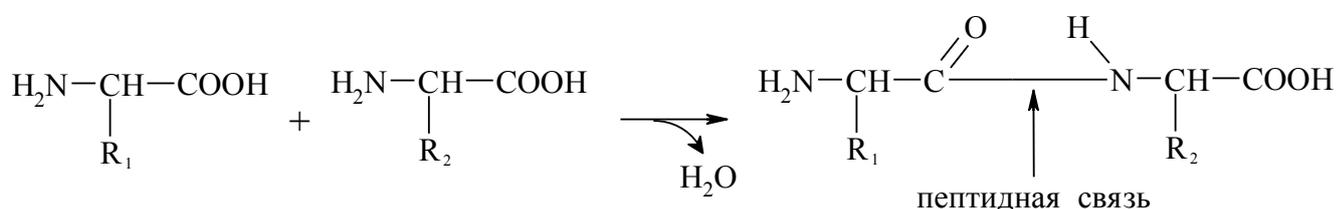


Характерные реакции для аминокислот – те реакции, в которых принимают участие их функциональные группы - α-карбоксильная или α-аминная, а так же функциональные группы радикалов.

**Карбоксильная группа**, кроме реакции этерификации, может давать реакции образования амидов с аммиаком; в процессе биосинтеза белка аминокислоты активируются по карбоксильной группе путем присоединения АМФ и специфически реагируют с транспортными РНК.

**Аминогруппа** аминокислот может вступать в специфические реакции с нингидрином, фенилтиоизоцианатом (реакция Эдмана), 2,4-динитрофторфенолом (реакция Сэнгера) и др. Эти реакции используются для идентификации и количественного определения аминокислот в растворах и биологических средах.

3. Реакция конденсации. Аминокислоты вступают во взаимодействие друг с другом за счёт карбоксильной и аминогруппы с выделением H<sub>2</sub>O и образованием кислото-амидной (пептидной связи). Так образуются биогенные полипептиды и высокомолекулярные полимеры – белки.



---

#### 9.4. Биогенные олигопептиды

---

Пептидные цепи небольшой длины, содержащие не более 50 аминокислотных остатков (M<sub>r</sub> до 6000), называют **пептидами** или **полипептидами**. Многие из них являются биологически активными молекулами. Так, трипептид глутатион (глу-цис-гли) – активный антиоксидант, нонапептиды окситоцин и вазопрессин – гормоны задней доли гипофиза, регулирующие, соответственно, сокращение гладкой мускулатуры и диурез; эндорфины гипофиза выступают нейромедиаторами и нейромодуляторами.

К пептидам мышц относятся карнозин (ала-гис) и ансерин (ала-мет-гис).

Октапептиды ангиотонины обладают сосудосуживающим действием и др.

Пептидная цепь имеет одно направление и два разных конца – *N-конец*, несущий свободную аминогруппу первой аминокислоты и *C-конец*, несущий карбоксильную группу последней аминокислоты.

Название пептида строится из тривиальных названий аминокислот с изменением окончания на - "ил" у всех аминокислот, кроме C-концевой. Например, последовательность глу-цис-гли в глутатионе расшифровывается как глутамил-цистеинил-глицин. При написании последовательностей пептидов вместо полного названия аминокислот принято трёхбуквенное сокращение.

---

## 9.5. Белки. Состав. Классификация

---

**Белки** это высокомолекулярные полимеры, состоящие из аминокислот. Молекулярная масса белков измеряется величинами примерно от 10 тыс. до неск. млн. Элементарный состав белков: углерод С – 50,6-54,5%; кислород О – 21,5-23,5%; азот N – 15-17,6%; водород Н – 6,5-7,3%; сера S – 0,3-2,5%.

По составу белки классифицируются на:

- простые (протеины), состоящие только из аминокислот;
- сложные (протеиды), состоящие из протеина и небелковой части, называемой простетической группой.

В основу классификации белков-протеинов положена их растворимость в специфических растворителях и некоторые химические признаки (основность, кислотность). Различают альбумины, глобулины, проламины, глютелины, гистоны, протамины, протеиноиды.

**Альбумины** – водорастворимые белки, выпадают из раствора при полном насыщении сульфатом аммония (высаливаются); имеют небольшую молекулярную массу (15-70 тыс); обладают кислыми свойствами из-за большого содержания глутаминовой кислоты. Представители: овальбумин (белок куриного яйца), лактальбумин (белок молока), сегумелин (белок семян гороха) и др.

**Глобулины** – нерастворимы в воде, растворимы в слабых солевых растворах; осаждаются при 50% насыщении сульфатом аммония. Слабокислые или нейтральные, т.к. содержат меньше дикарбоновых кислот, чем альбумины. Представители: глобулины сыворотки крови, леугмин, фазеолин, глицинин бобовых растений и др.

**Проламины** – растворимы в 60-70% этаноле, содержат большое количество пролина и глутаминовой кислоты и малое количество незаменимой аминокислоты лизина. Ими богаты белки семян злаковых растений. Представители: глиадин пшеницы, гордеин овса, оризенин риса и др.

**Глютелины** как правило, встречаются совместно с проламинами, но не растворяются ни в спиртах, ни в солевых растворах, извлекаются при действии слабых растворов щелочей. Технические качества зерна пшеницы и зерновых продуктов зависят от содержания двух белков: глютенина и глиадина, известных под названием клейковины.

**Протамины** – низкомолекулярные белки с ярко выраженными основными свойствами из-за большого содержания в них аргинина, а также пролина. В них отсутствуют цистеин и цистин, а также незаменимые метионин, триптофан, фенилаланин.

**Гистоны** – тканевые белки (от греч. *histos* – ткань) животных. Основные, содержат до 20-30% аргинина, лизина, гистидина, не содержат цистеина и цистина, дефицитны по триптофану. Гистоны – ядерные белки, участвуют в стабилизации пространственной структуры ДНК и регуляции транскрипции (синтезе РНК на ДНК).

**Протеиноиды** – фибриллярные белки, содержащиеся в опорных тканях животных. Не растворимы ни в воде, ни в солевых растворах, ни в разбавленных кислотах и щелочах, не расщепляются пищеварительными протеолитическими ферментами. Представители: **коллаген** соединительной ткани, **кератин** волос, шерсти, перьев, копыт, **эластин** сухожилий и связок, **фиброин** шёлка.

Классификация протеидов строится на основе химической природы их простетической группы (табл. 9.2.).

Состав и название сложных белков

<i>Небелковая часть</i>	<i>Название протеида</i>
1. Углевод (лактоза, моноза и производные)	Гликопротеид
2. Липид (фосфолипиды, холестерин и др.)	Липопротеид
3. Нуклеотид (РНК, ДНК)	Нуклеопротеид
4. Фосфорная группа	Фосфопротеид
5. Металл (Cu, Fe, Zn и др.)	Металлопротеид
6. Сложная структура, содержащая металл (железопротопорфирин)	Хромопротеиды
7. Химические производные витаминов	Ферменты-протеиды

По форме молекулы белки бывают: глобулярными (шаровидными); фибриллярными (нитевидными).

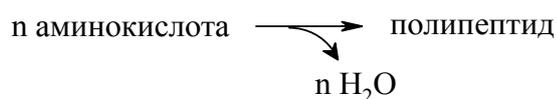
---

## 9.6. Структура белковой молекулы

---

В составе белков обнаружено около 20 аминокислот. Бросается в глаза несоответствие между большим *разнообразием* свойств и функций белков и сравнительным *однообразием* их аминокислотного состава. Остаётся предположить, что специфичность белков связана с особенностями их структуры.

*Первичная структура* белка представляет собой полипептидную цепь, т.е. цепь аминокислот, соединённых пептидными связями и расположенных в строго определённой последовательности с межвалентными углами  $110-120^\circ$  и межатомными расстояниями  $\approx 1,5\text{Å}$



Последовательность аминокислот наследственно обусловлена, видоспецифична. Например, инсулины разных животных по биологической активности очень сходны, но в последовательности аминокислот есть различия, и хоть каса-

ются они одного - двух остатков, длительное применение животного инсулина вызывает образование антител и аллергическую реакцию. Изменение первичной структуры может происходить в результате мутации, в силу чего может быть изменена или утрачена биологическая активность белка. Так, замена глутамина на валин в одной из четырёх полипептидных цепей гемоглобина приводит к потере им способности присоединять кислород и изменению формы эритроцитов (болезнь называется серповидноклеточной анемией).

От первичной структуры зависит формирование структур, более высоких по уровню организации.

*Вторичная структура* – такой способ "упаковки" полипептидной цепи (конформации), когда образуются водородные связи между относительно близлежащими аминокислотами в пределах одной цепи или между цепями.

Существуют следующие формы вторичной структуры:

1. **Правая  $\alpha$ -спираль** – наиболее распространённый вид вторичной структуры (рис. 9.1.). Пептидная цепь изгибается винтообразно, на каждый виток спирали приходится 3,6 молекулы аминокислоты. Шаг винта (т.е. минимальное расстояние между двумя эквивалентными точками составляет 0,54 нм). Между витками спирали в продольном направлении образуются водородные связи за счёт  $-C=O$  аминокислоты одного витка и  $-N-H$  аминокислоты другого, т.е. между каждой первой и четвёртой аминокислотой по ходу спирали. Водородная связь – слабая, но поскольку их много,  $\alpha$ -спираль относительно устойчива. Структурным белком, построенным по типу  $\alpha$ -спирали, является  $\alpha$ -кератин (белок шерсти, волос, ногтей и т.п.). В  $\alpha$ -спираль скручена большая часть полипептидной цепи. Доля спирализованных участков в молекулах различных белков неодинакова (табл. 9.3.).

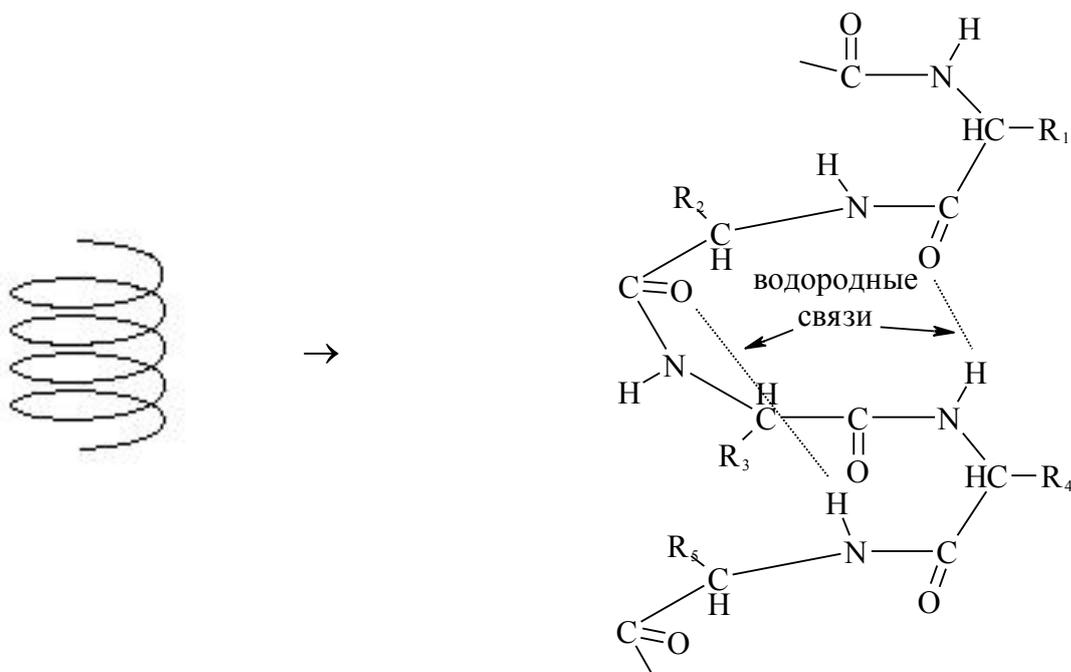


Рис. 9.1. Структура  $\alpha$ -спирали

Таблица 9.3.

Спирализация пептидных цепей

Белок	% спирализации
Тропомиозин	80-100
Мио- и гемоглобин	60-80
Инсулин, миозин	45-60
Гистоны, пепсин	20-30
Рибонуклеаза	10-20
Казеин, $\gamma$ глобулин	0-10

Судя по приведённым данным, есть белки, не имеющие  $\alpha$  – спирали.

**2. Структура складчатого слоя ( $\beta$ -структура).** В этой структуре полипептидная цепь уложена складками, между которыми образуются водородные связи в поперечном направлении, т.е. перпендикулярно ходу полипептидной цепи (рис. 9.2.). Плоскости пептидных связей расположены в пространстве подобно равномерным складкам бумаги. Структурой складчатого листа обладает белок шёлка – фиброин. Расстояние между складчатыми слоями составляет 0,35 и

0,57 нм. В таких промежутках могут поместиться лишь компактные радикалы аминокислот. Поэтому фиброин на 80% состоит из гли, ала, сер, имеющих минимальную длину боковых цепей (R).

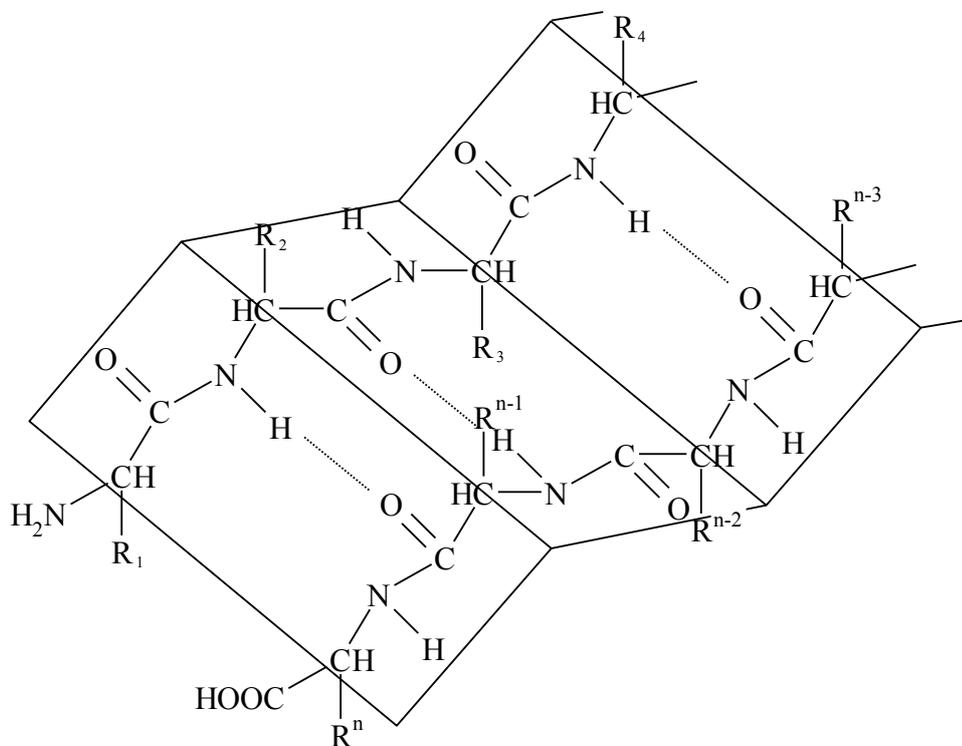


Рис. 9.2.  $\beta$ -складчатая структура

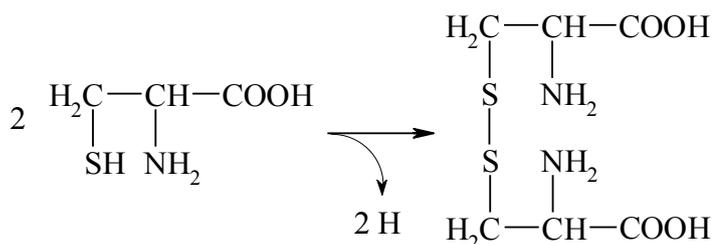
3.  **$\beta$ -петля.** В тех участках, где пептидная цепь изгибается достаточно круто, часто находится  $\beta$ -петля. Это короткий фрагмент, в котором 4 аминокислотных остатка расположены таким образом, что цепь делает поворот на  $180^\circ$  и образуется водородный мостик между первым и четвёртым остатком.

В большинстве глобулярных белков присутствуют как  $\alpha$ -спирали, так и  $\beta$ -складчатые листы, распространён элемент  $\beta$ -петля, имеются и участки с неупорядоченной структурой.

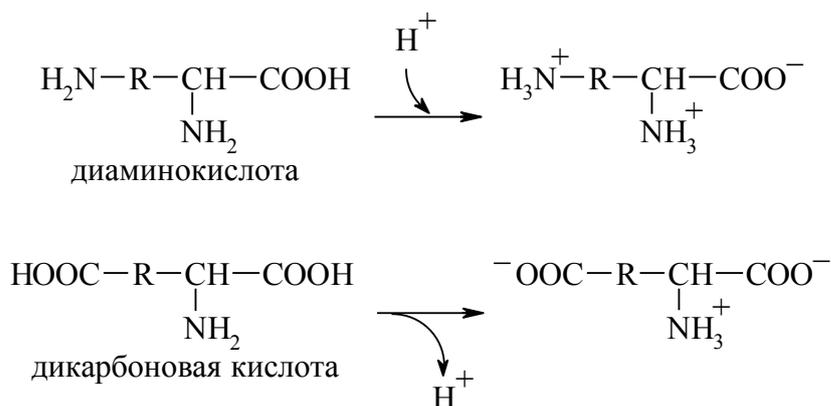
Трёхмерные функционально активные конформации белков носят название третичной структуры. *Третичная структура* – такой способ укладки полипептидной цепи, когда связи между её отдельными участками образуются за счет радикалов удалённых друг от друга аминокислот.

Третичную структуру удерживают следующие типы связей:

1) Дисульфидная связь (–S–S–) образуется за счёт двух молекул цистина т.е. двух группировок –SH:



2) Электростатическая (ионная) связь. Если в молекуле белка на некотором расстоянии друг от друга располагаются диаминовые (лиз, арг) и дикарбоновые (асп, глут) аминокислоты, то возникает электростатическое притяжение заряженных участков. Диаминокислоты заряжены положительно, а дикарбоновые – отрицательно:



3) Эфирные связи возникают между окси- или спиртокислотами (сер и тир) с одной стороны и дикарбоновыми кислотами – с другой.

4) Гидрофобные взаимодействия возникают между гидрофобными группировками –CH<sub>3</sub>, содержащимися в радикалах аминокислот жирного ряда: ала, вал, лей, мет. Уклоняясь от контакта с водой, гидрофобные группировки оказываются "упакованными" внутрь белковой глобулы, а гидрофильные – остаются на поверхности.

5) Комплексообразование с ионами металлов также является стабилизирующим фактором третичной структуры.

Третичная структура характерна для всех белков, как и первичная, она уникальна и способствует выполнению специфических биологических функций. Ярким примером того, к чему приводит нарушение третичной структуры белков,

служит образованию белка, названного "прионом". Это – инфекционный агент болезни "куру" ("смеющаяся смерть", а у животных - "коровье бешенство"), поражающей центральную нервную систему. По мнению Д.К. Гайдузека (Гайдушека), получившего за своё открытие Нобелевскую премию (1976 г.), первопричиной болезни является спонтанное изменение характера укладки полипептидной цепи в частности, уменьшение количества  $\alpha$ -спиральных участков. Это и есть прионная форма белка, инфекционная форма. Попадая в здоровый организм, превращает все вновь синтезируемые молекулы белка в прионы, обнаруживаемые в нервной ткани больных.

Белковые молекулы часто имеют четвертичную структуру. *Четвертичная структура* характерна для сложных белков, например ферментов. Это объединение (олигомер) двух или нескольких субъединиц (мономеров или протомеров), каждая из которых в отдельности свойствами и функциями данного белка не обладает. Например, гемоглобин состоит из двух  $\alpha$ - и двух  $\beta$ -субъединиц, каждая из которых связана с небелковой структурой – гемом. Даже очень "мягкое" разделение субъединиц, не затрагивающее их внутренней структуры, лишает гемоглобин способности переносить кислород. Это говорит о том, что каждая из субъединиц вносит свой вклад в формирование активного центра белка. В редких случаях образование олигомера изменяет специфичность действия белка (ферменты) или лишает его активности.

Субъединицы могут быть идентичными и неидентичными. Связи, удерживающие четвертичную структуру, обусловлены нековалентными взаимодействиями.

Свёртывание полипептидной цепи в нативную (биологически активную) конформацию происходит строго закономерно в соответствии с последовательностью аминокислот (т.е. первичной структурой). Вторичные, третичные и четвертичные структуры многих белков образуются в растворе самопроизвольно в течение нескольких минут. В клетке имеются специальные белки шапероны, функция которых – обеспечивать *свёртывание* растущих полипептидных цепей синтезируемых белков и предохранение их от взаимодействия с другими белками.

---

## 9.7. Физико-химические свойства белков

---

**Гидрофильность.** Способность белков связывать воду объясняется особенностью их структуры: на поверхности молекулы располагаются группировки, способные к ионизации и связыванию воды (ионные и полярные). Белки дают в воде коллоидные растворы. Гидратация ионных групп белка обусловлена ориентацией дипольных молекул воды в электрическом поле иона, а гидратация полярных групп белка – ориентацией молекул воды в результате взаимодействия диполей и образования водородных связей. В результате действия электростатических сил поверхность белковой глобулы покрывается *гидратной оболочкой*, которая придаёт устойчивость к осаждению.

Поскольку аминокислотный состав белков различен, растворимость белков колеблется в широких пределах и определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных радикалов: чем больше гидрофильных R-групп находится на поверхности белковой молекулы, тем больше её гидрофильность.

Как и все коллоиды, белки способны к набуханию, образованию студней, к рассеянию лучей света (эффекту Тиндаля), осаждению. Водные растворы белков можно отнести к истинным молекулярным растворам, однако их высокая молекулярная масса придаёт им коллоидный характер. Молекулы белков не способны диффундировать через полупроницаемые мембраны. На этом основан метод очистки белков от низкомолекулярных примесей методом диализа: целлофановый мешочек с раствором белка помещают в сосуд с проточной водой; низкомолекулярные вещества диффундируют через мембрану и удаляются вместе с водой.

**Осаждение.** Одна из причин осаждения лиофильных коллоидов – обезвоживание. Так, при внесении в раствор белка какой-либо нейтральной соли возникает конкуренция за молекулы воды; лишённые гидратных оболочек белковые молекулы агрегируются и выпадают в осадок, происходит коагуляция. Аналогичное действие оказывают органические растворители (этанол, ацетон, пропанол и др).

**Денатурация** – это нарушение нативной конформации (вторичной, третичной, четвертичной структур) белка с сохранением его первичной структуры. Факторы, вызывающие денатурацию белка, можно подразделить на физические и химические. К физическим факторам относятся нагревание, механическое воздействие, ультразвук, УФ и ионизирующее излучение; к химическим – минеральные кислоты, щелочи, соли тяжелых металлов, трихлоруксусную и сульфосалициловую кислоты, мочевины, дубильные вещества растений и др. Типичный пример денатурации – свёртывание яичного альбумина при варке яиц. При денатурации изменяются физические и химические свойства, теряется биологическая функция белка. При денатурации белок переходит из гидрофильного в гидрофобное состояние, в котором его молекулы могут оставаться в растворе лишь в присутствии какого-либо стабилизирующего фактора. В противном случае молекулы, сталкиваясь, агрегируются и в виде хлопьев выпадают в осадок. Денатурация тормозится концентрированными растворами глицерина, глюкозы и других сахаров, что связано, видимо, с их адсорбцией на молекулах белков и образованием крупных гидрофильных комплексов. Денатурация может быть обратимой: при удалении денатурирующего агента белки снова переходят в растворённое состояние. Так, при осаждении солями металлов в избытке реактива может произойти перезарядка молекулы белка и **ренатурация**, т.е. растворение осадка.

### **Химические свойства белков**

Важнейшим свойством белков является их амфотерность, т.е. способность проявлять одновременно свойства кислот и оснований. Это обеспечивается за счёт диссоциирующих группировок в радикалах аминокислот: кислотные свойства белку придают карбоксильные группы асп и глу, а щелочные – радикалы арг, лиз и гис. Эти же группировки формируют заряд белковой молекулы: в белках, где преобладают дикарбоновые кислоты, заряд будет отрицательным, избыток диаминомонокрбонных кислот даёт положительный заряд. Если (+) и (-) заряды уравниваются, то белок электронейтрален. Такое состояние называется **изоэлектрическим**. Даже при равном количестве кислых и основных групп белок не

всегда электронейтрален, т.к. степень диссоциации их не одинакова и зависит от рН. В кислой среде подавляется диссоциация карбоксильных групп и усиливается акцепция  $H^+$  аминокруппами (т.е. основная диссоциация), в щелочной среде – наоборот.

То значение рН, при котором уравнивается кислотная и основная диссоциация и белок электронейтрален, называется *изоэлектрической точкой*. Для большинства природных белков изоэлектрическая точка находится в слабокислой среде (рН 4,8-5,4).

Свойство амфотерности лежит в основе *буферных* свойств белков и аминокислот и их участия в поддержании рН крови.

Способность белков к химическим взаимодействиям зависит от их аминокислотного состава и строения. Белки проявляют все свойства, характерные для -COOH и -NH<sub>2</sub> групп, а также реакции, обусловленные радикалами и химическими связями. Для обнаружения (идентификации) и количественного определения белка в растворах и биологических средах наиболее часто используют следующие цветные реакции:

1. Биуретовая реакция на пептидные связи: действие разбавленного сульфата меди (II) в слабощелочной среде приводит к появлению фиолетовой окраски вследствие образования комплекса Cu с белком по месту гидролиза пептидных связей.
2. Ксантопротеиновая реакция на присутствие циклических аминокислот (фен, тир, три): при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой появляется жёлтое окрашивание (и осаждение), обусловленное образованием нитросоединений фен и три.
3. Реакция Милона на присутствие тирозина: красное окрашивание с азотнокислой ртутью (HgNO<sub>3</sub>) в присутствии азотной и азотистой кислот.
4. Реакция на присутствие серосодержащих аминокислот: взаимодействие с уксуснокислым свинцом в слабощелочной среде при кипячении приводит к образованию сернистого свинца, выпадающего в осадок.

Список цветных реакций может быть продолжен.

---

## 9.8. Биологические функции и биологическая ценность белков

---

Белки составляют основу сухой массы тканей человека. Так в скелетных мышцах лёгких, селезёнке человека белки занимают около 80%, в коже – около 60%, в костной ткани около 30% сухой массы. Но не только количественное превосходство белков даёт основание для классического утверждения Ф.Энгельса "Жизнь есть способ существования белковых тел", а те многочисленные функции, которые выполняют белки в организме. Каждый белок, будучи веществом с уникальным строением, выполняет одну узкоспециализированную функцию, редко – несколько взаимосвязанных.

Функции, принадлежащие белкам:

- **Структурная:** архитектура клеток основана на внешней и внутренних мембранах. Как известно, мембраны построены из белков и липидов. Специальные структурные белки обеспечивают механическую прочность и эластичность отдельных тканей. В первую очередь это – *коллаген* – основной белковый компонент внеклеточного матрикса соединительной ткани. В эластичных тканях – коже, стенках кровеносных сосудов, лёгких – помимо коллагена, внеклеточный матрикс содержит белок *эластин*, способный растягиваться и возвращаться в исходное состояние.
- **Защитная функция** может рассматриваться в двух проявлениях:
  - а) первая линия защиты организма от бактериальной инфекции – белок *лизоцим*. Он вырабатывается внешними слизистыми оболочками (носоглотки, глаз и др.) и разрушает оболочки бактериальных клеток;
  - а) иммунный ответ организма на проникание чужеродных веществ (антигенов) заключается в выработке антител белковой природы – *иммуноглобулинов*;
  - б) защиту от избыточных кровопотерь при травмах и повреждениях сосудов обеспечивает сложная система свёртывания крови, участниками которой

выступают специфические белки. Наследственные нарушения в синтезе этих белков приводят к гемофилии – снижению свёртываемости крови.

- **Регуляторная функция** белков также имеет двойное проявление:
  - а) в организме совершаются тысячи химических реакций, ускорителями (катализаторами) которых являются ферменты. Все они – белки;
  - б) регуляция обмена на уровне организма осуществляется гормонами. Это регуляторы дистантного действия. Гормоны выделяются железами внутренней секреции в кровь, транспортируются кровью в клетки-"мишени", в которых регулируют скорость синтеза или активность ферментов. Не все, но многие гормоны являются белками, полипептидами, или производными аминокислот.
- **Механическая или двигательная функция.** Сокращение скелетных мышц происходит, благодаря наличию в их клетках специальных органоидов-миофибрилл. Миофибриллы – это совокупность "пучков" белковых молекул разного диаметра. Сократительными белками служат *миозин* и *актин*, регулируется сокращение и расслабление *тропомиозином*, *тропомином*,  $\alpha$ - и  $\beta$ -*актинидами*.
- **Транспортная функция.** Система переноса веществ от одних органов к другим включает ряд белков крови. В первую очередь это *гемоглобин*, доставляющий кислород из лёгких к тканям и углекислый газ – в обратном направлении. Белки сыворотки – *альбумины* способны образовывать комплексы с жирными кислотами, гидрофобными аминокислотами, стероидными гормонами, лекарственными препаратами, транспортируя их к различным органам; железо переносит белок *трансферрин*, медь – *транскортин* и т.д.
- **Рецепторная функция.** Большое значение для функционирования многоклеточного организма имеют белки-рецепторы, вмонтированные в плазматическую мембрану клетки и служащие для восприятия сигналов, поступающих в клетку как из окружающей среды, так и от других клеток. Примером могут служить рецепторы ацетилхолина, находящиеся на мембране клеток в ряде межнейронных контактов, в том числе в коре головного мозга и у нервно-

шечных соединений. Многие гормоны не проникают внутрь клеток-мишеней, а связываются со специфическими рецепторами на мембране клеток. Такое связывание является сигналом, запускающим в клетке ответные химические реакции.

- **Энергетическая функция.** Как и любое органическое вещество, белок может подвергаться в клетке полному окислительному распаду до конечных продуктов, выделяемых организмом, что сопровождается высвобождением энергии.

Биологическая ("пищевая") ценность белков зависит от их аминокислотного состава, а именно – от набора незаменимых аминокислот (см.9.2.). При отсутствии или дефиците хотя бы одной из незаменимых аминокислот, синтез белка в организме нарушается (так как подчиняется закону "все или ничего") и выделение соединений азота преобладает над их поступлением, то есть складывается отрицательный азотистый баланс. Белки растительного происхождения содержат меньшие количества незаменимых аминокислот – 25-30%, животные белки более биологически полноценны, содержат около 40% незаменимых аминокислот. Эталон по биологической ценности служат белки куриного яйца и молока.

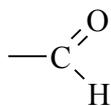
## ГЛАВА X. УГЛЕВОДЫ

### 10.1. Углеводы. Общая характеристика. Классификация

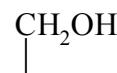
Первоначально название углеводы было присвоено соединениям, в составе которых углерод, водород и кислород находятся в соотношении: 1:2:1, т.е. формула имеет вид:  $C_n(H_2O)_n$ . Однако, такой формуле удовлетворяет состав только простых углеводов (моносахаридов) и некоторых веществ неуглеводной природы. Поэтому определением, которое правильно отражает химическую природу углеводов, будет следующее: **углеводы** – это альдегидо- или кетонспирты, (простые углеводы, *моносахариды*) или продукты их конденсации (*полисахариды*). Иначе: моносахариды (монозы) – это углеводы, неспособные к гидролизу, полисахариды (полиозы) способны к гидролитическому расщеплению с образованием моноз.

### 10.2. Моносахариды. Состав, строение. Физико-химические свойства

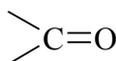
В молекуле моносахаридов альдегидная и первичная спиртовая группировка находятся на противоположных концах углеродной цепочки, кетонная и вторичная спиртовая – в середине.



альдегидная группа



первичная спиртовая группа



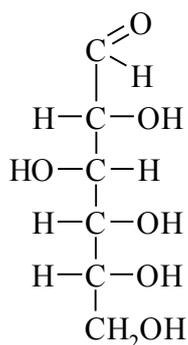
кетонная группа



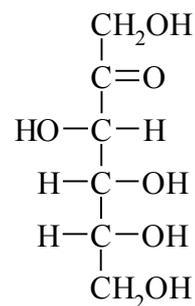
вторичная спиртовая группа

Альдегидосахара называют альдозами, кетоносахара – кетозами.

Глюкоза ( $C_6H_{12}O_6$ ) – альдоза



Фруктоза ( $C_6H_{12}O_6$ ) – кетоза



Простые углеводы имеют в основе молекулы от двух до семи углеродных атомов и *классифицируются по этому признаку* на: биозы ( $C_2$ ); триозы ( $C_3$ ); тетрозы ( $C_4$ ); пентозы ( $C_5$ ); гексозы ( $C_6$ ); гептозы ( $C_7$ ).

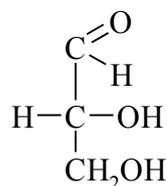
### Физические свойства моносахаридов

Моносахариды – белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, дают истинные молекулярные растворы (не электролиты); оптически активные, т.е. отклоняют вправо (+) или влево (–) направленный на них луч поляризованного света. В растворах существуют в цепной (ациклической) и циклической форме, при этом преобладают циклические молекулы. Например, в нейтральном растворе глюкозы менее 0,1% молекул находятся в ациклической форме.

При линейном изображении формулы моносахаридов (так называемая Фишерова проекция), наглядно проявляется существование кетоенольной изомерии (изомерии карбонильной группы). Выше приведены формулы альдогексозы (глюкозы) и кетогексозы (фруктозы). В организме активно участвуют в обмене такие углеводы, как триозы, пентозы, гексозы.

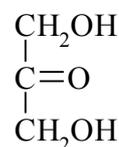
Глицериновый альдегид ( $C_3H_6O_3$ ) –

альдотриоза

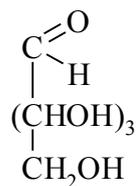


Диоксиацетон ( $C_3H_6O_3$ ) –

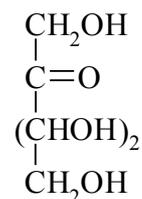
кетотриоза



Рибоза (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) – альдопентоза



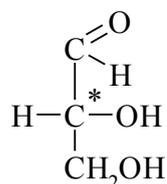
Рибулёза (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) – кетопентоза



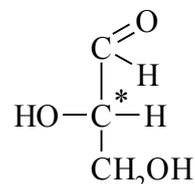
Кроме кето-енольной изомерии для моносахаридов характерна **стерео-изомерия**.

**Стереоизомерами** (от греч. *stereos* – объёмный, пространственный) называются изомеры, отличающиеся расположением группировок у асимметрических углеродных атомов см.8.1. Асимметрические углеродные атомы – это такие, у которых все 4 связи заняты различными группировками. Их принято обозначать (\*).

Прежде всего, различают *D* и *L* – ряды изомеров моносахаридов. Эталонном для определения принадлежности моносахарида к *D* или *L* ряду служит глицериновый альдегид.

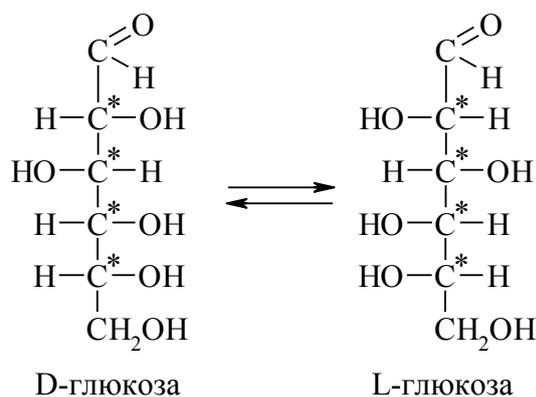


D-глицериновый альдегид

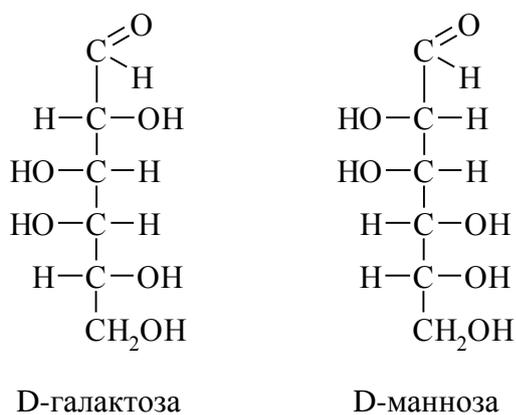


L-глицериновый альдегид

С глицериновым альдегидом сравнивают положение заместителей у асимметрического углеродного атома, ближайшего к первичной спиртовой группировке. Моносахариды, имеющие у асимметрического C-атома, *ближайшего к первичной спиртовой группировке*, такое же расположение Н и ОН, как и у асимметрического C-атома D-глицеринальдегида, относятся к D ряду. L-изомеры того же моносахарида имеют противоположное расположение "заместителей" у *всех* асимметрических углеродных атомов и являются "зеркальным" отражением D-изомера. Например, *D* и *L* глюкоза.



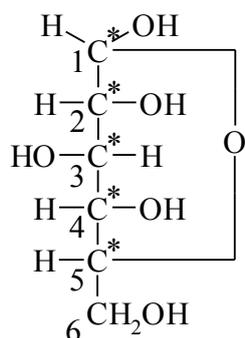
Большинство природных моносахаридов является D-изомерами. Общее число изомеров определяется формулой:  $2^n$ , где  $n$  – число асимметрических углеродных атомов в молекуле. Изомеры, отличающиеся положением H и OH только у одного из асимметрических атомов углерода, называются *эпимерами*. Например, эпимерами D-глюкозы являются:



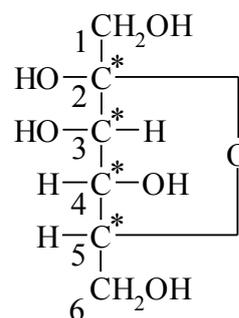
Эти изомеры отличаются своими свойствами и биологической активностью.

Моносахариды с пятью и более углеродными атомами существуют преимущественно в циклической форме. Образование циклической формы моносахаридов объясняется тем, что молекула, вследствие вращения атомов углерода вокруг связей, может принимать изогнутую форму и гидроксильная группа пятого (или четвертого) атома углерода может приблизиться к альдегидной группе (как у глюкозы) или кетонной группе (как у фруктозы). Под воздействием этой гидроксильной группы разрывается  $\pi$ -связь, молекула замыкается в кольцо, а свободная связь образует "кислородный мостик". Взаимодействие спиртовой и карбонильной группы приводит к образованию полуацетала:  $\text{R}-\text{O}-\text{CHON}-\text{R}'$ .

В молекуле становится асимметрическим ещё один углеродный атом, и, следовательно, увеличивается число изомеров.



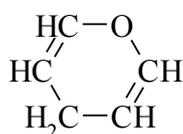
D-глюкоза



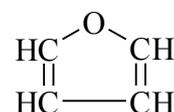
D-фруктоза

В альдогексозах замыкание может происходить за счёт гидроксильной группы C-5 с образованием шестичленного **пиранового** цикла или гидроксильной группы C-4 с образованием пятичленного **фуранового** цикла.

Шестигранные кольца сахаров называют **пиранозами**, так как они являются производными гетероциклического соединения пирана, а пятичленные – **фуранозами**, т.к. они – производные фурана:

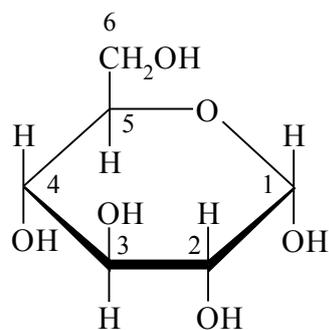


пиран

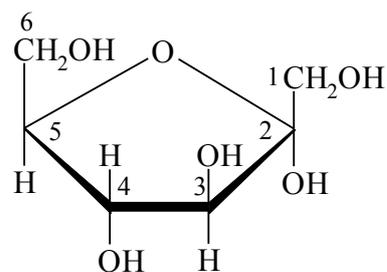


фуран

Для изображения пространственной конфигурации кольцевых форм моносахаридов пользуются проекционными формулами Хеурса, где цикл представлен в перспективе. Край кольца, обращённый к читателю, изображают жирной линией. OH – группы, которые в Фишеровой проекции находятся справа, в проекции Хеурса располагаются под плоскостью кольца, а группы, находящиеся слева – над плоскостью кольца. Для глюкозы преобладающая форма – пиранозная, для фруктозы – фуранозная.



$\alpha$ ,D-глюкопираноза

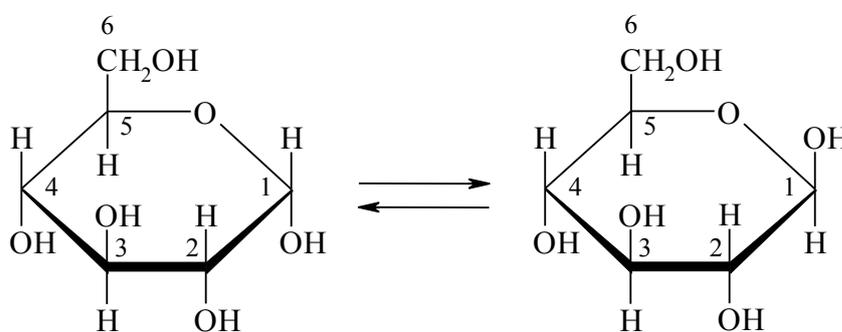


$\alpha$ ,D-фруктофураноза

Выше указывалось, что циклические молекулы моносахаридов имеют на один асимметрический углеродный атом больше, чем цепные (ациклические) и поэтому увеличивается число возможных изомеров. Это связано с перемещением гидроксильной группы к первому углероду (С-1) у альдоз или ко второму углероду (С-2) у кетоз в результате замыкания кольца. По положению этой группы относительно плоскости кольца различают  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры.

Эта гидроксильная группа наиболее активна в химическом отношении, придаёт углеводам способность присоединять, окисляться, восстанавливать; называется эта группа *гликозидным* или *полуацетальным*, или *аномерным гидроксидом*.  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры называются, соответственно, **аномерами**. В  $\beta$ -форме аномерная группа и  $\text{CH}_2\text{OH}$  у шестого углерода (С-6) находятся над плоскостью кольца, в  $\alpha$ -аномерах – по разные стороны кольца.

Переход одной аномерной формы в другую носит название **мутаротации**.



$\alpha$ -D-глюкоза

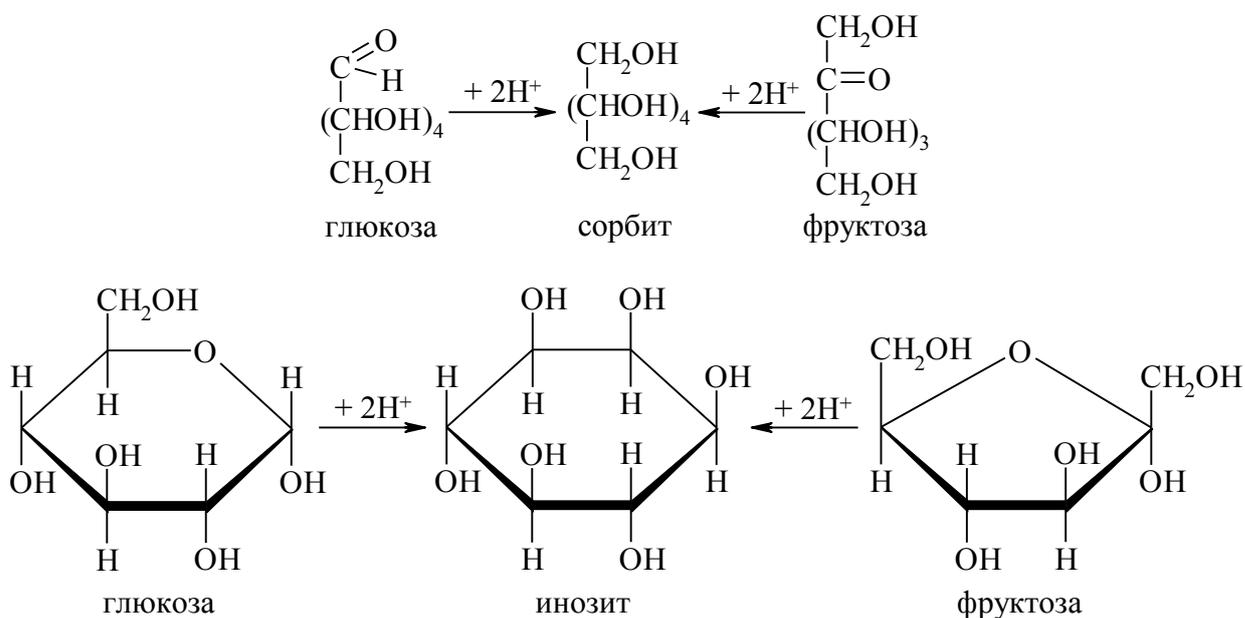
$\beta$ -D-глюкоза

В растворе за счёт самопроизвольной мутаротации достигается равновесие между  $\beta$ - и  $\alpha$ -формами. Для глюкозы оно достигается при содержании 62%  $\beta$ -формы и 38%  $\alpha$ -формы.

### Химические свойства моносахаридов

1. Как альдегиды или кетоны, моносахариды восстанавливаются в спирты, или окисляются с образованием кислот:

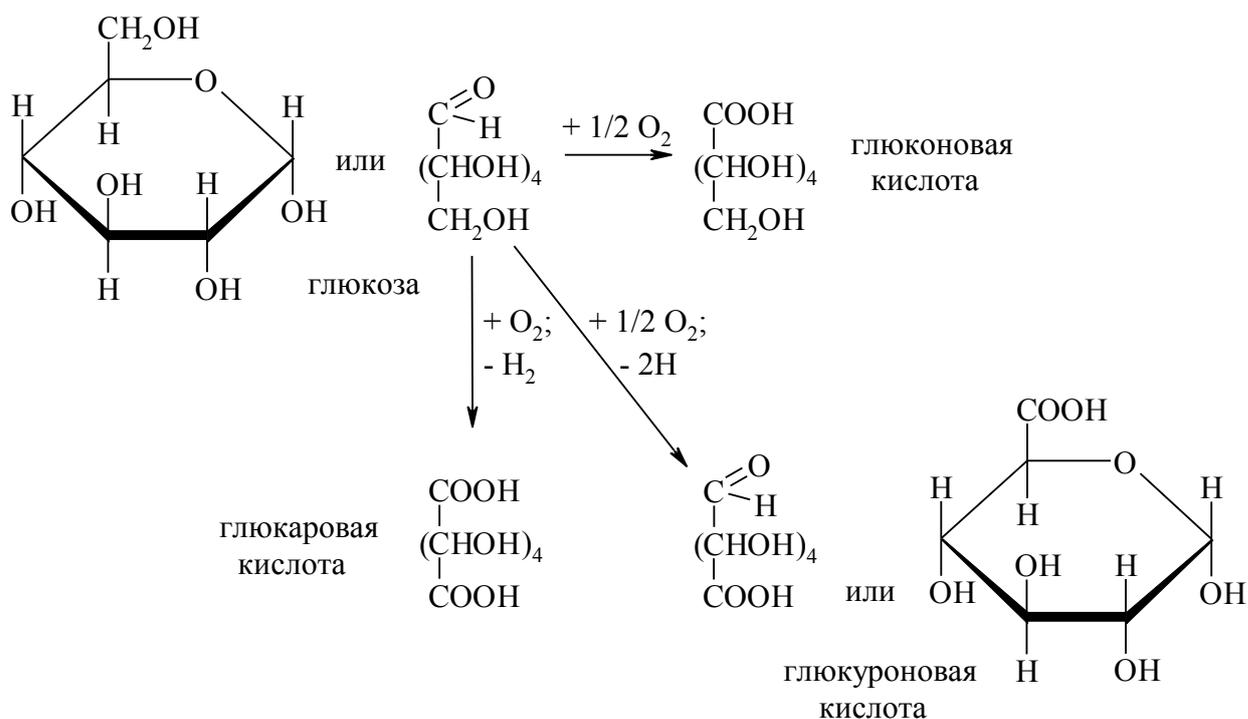
а) восстановление:



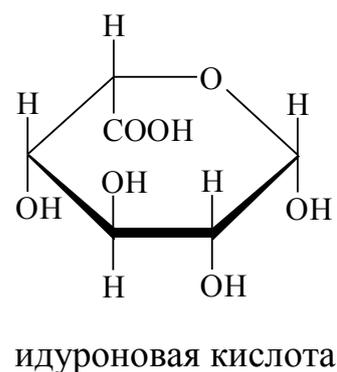
Некоторые спирты играют особую биологическую роль: сорбит и ксилит ( $\text{C}_5$ ) рекомендуются как заменители сахара для больных диабетом, пятиуглеродный ритол входит в состав витамина  $\text{B}_2$  и флавиновых оксидоредуктаз.

б) окисление; в зависимости от условий могут окисляться:

- первая концевая группа (альдегидная) до карбоксильной; при этом образуются монокарбоновые кислоты, в названии которых используется окончание "-оновые", например, глюконовая, галактоновая и т.п. "альдоновые";
- вторая концевая (первичная спиртовая) группировка; при этом образуются монокарбоновые кислоты "-уроновые", например, глюкуроновая, галактуроновая и т.п.;
- окисляются та и другая; при этом образуются дикарбоновые "-аровые" (альдаровые) кислоты, например, глюкарная, фруктарная и т.п.



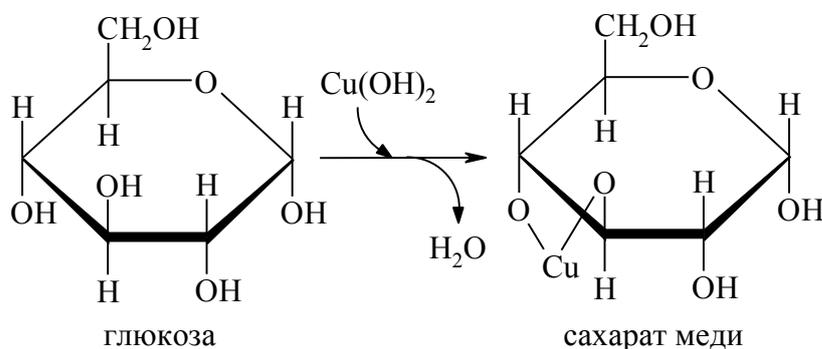
В составе полисахаридов часто встречаются галактуроновая и идуроновая кислоты:



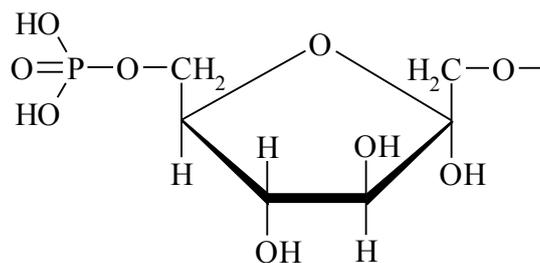
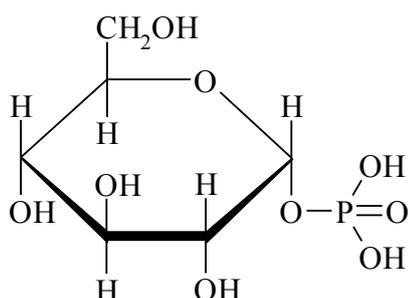
Окисляясь, моносахариды восстанавливают в реакциях металлы (например, Ag из  $AgNO_3$  в реакции "серебряного зеркала"), или сложные соединения, поэтому называются "редуцирующими" сахарами.

2. В концентрированных кислотах сахара подвергаются дегидратации (отдают воду) и превращаются в фурфуралы (альдегидные производные фурана). По цветной реакции фурфуралей с фенолами обнаруживают и количественно определяют сахара.

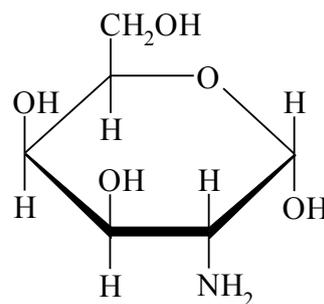
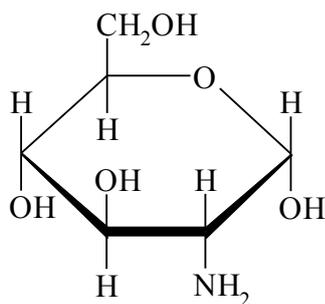
3. Как спирты, моносахариды способны к взаимодействию с металлами, например с  $\text{Ca}^{2+}$  и особенно, с  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием сахаратов – соединений типа алкоголятов.

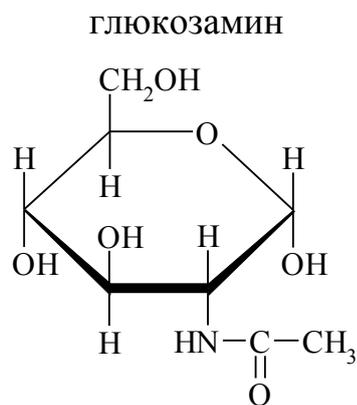


4. Как спирты, углеводы способны к реакции **этерификации**, т.е. образованию сложных эфиров с кислотами. Так, фосфорные эфиры моносахаридов содержатся во всех клетках и являются важными промежуточными продуктами углеводного обмена, например:

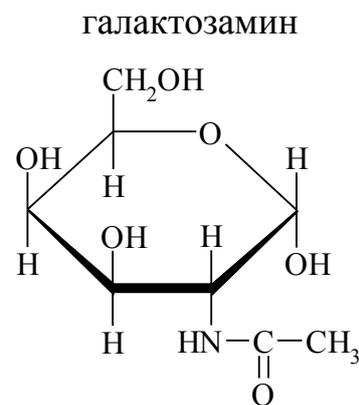


5. Как спирты, моносахариды способны к реакциям присоединения или замещения по гидроксильной группе. Широко распространены в природе два аминасахара: D-глюкозамин и D-галактозамин, в которых гидроксильная группа при 2-м углеродном атоме замещена аминогруппой и их ацетильные производные: N-ацетил-глюкозамин и N-ацетил-галактозамин.



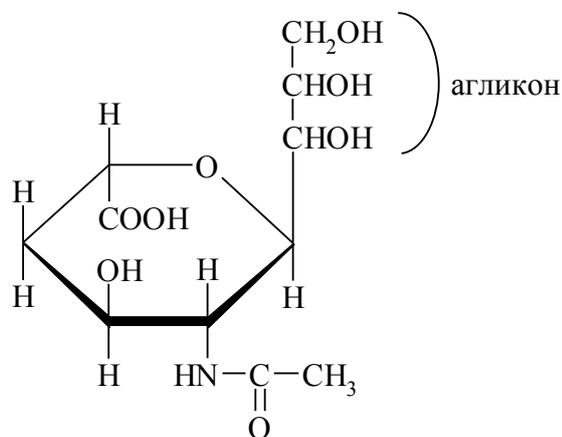


N-ацетил-глюкозамин



N-ацетил-галактозамин

Если в реакцию моносахарид вступает своим гликозидным гидроксилом, образуются соединения, называемые *гликозидами*. Неуглеводная часть называется *агликоном*. В сложных белках гликопротеинах агликон представлен белком. Примером гликозида, образованного из аминсахара, служит нейраминная (сиаловая) кислота – составная часть некоторых полисахаридов. Она образована из N-ацетил-амин 4'-дезоксиглюкуроновой кислоты и глицерина, который и представляет собой агликон.



N-ацетил-нейраминная кислота (сиаловая кислота)

6. Как спирты, моносахариды способны к образованию простых эфиров, т.е. взаимодействовать друг с другом с выделением  $H_2O$  и образованием эфирной связи типа  $R^1-O-R^2$ . При этом в образовании связи участвует обязательно гликозидный гидроксил. Так происходит образование олиго- и полисахаридов, т.е. конденсация. Каждый олиго- или полисахарид может рассматриваться, как гликозид.

---

### 10.3. Углеводы – полимеры

---

Полисахариды – по числу молекул моноз в их составе различаются на:

- полиозы I порядка – **олигосахариды** (олигозы), содержащие до 10 молекул моноз (от греч. *oligos* – немногий, незначительный);
- полиозы II порядка – собственно **полисахариды**, которые содержат и образуют при гидролизе десятки молекул моноз.

По качественному составу полиозы классифицируются на **гомополисахариды**, состоящие из одинаковых моноз (от греч. *homos* – равный, общий) и **гетерополисахариды**, состоящие из разных моноз или содержащие неуглеводные компоненты (от греч. *heteros* – другой).

---

#### 10.3.1. Олигосахариды

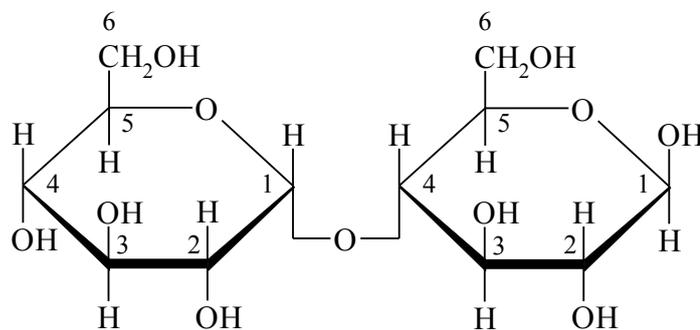
---

Это углеводы, имеющие от двух до десяти остатков моносахаридов, соединенных гликозидными связями. Наиболее распространены в живых объектах дисахариды: лактоза (молочный сахар), мальтоза (солодовый сахар), сахароза (тростниковый или свекловичный сахар), трегалоза (грибной сахар), целлобиоза (дисахаридный блок клетчатки), раффиноза (трисахарид). Олигосахариды по составу представляют собой гомополисахариды или гетерополисахариды (табл. 10.1.).

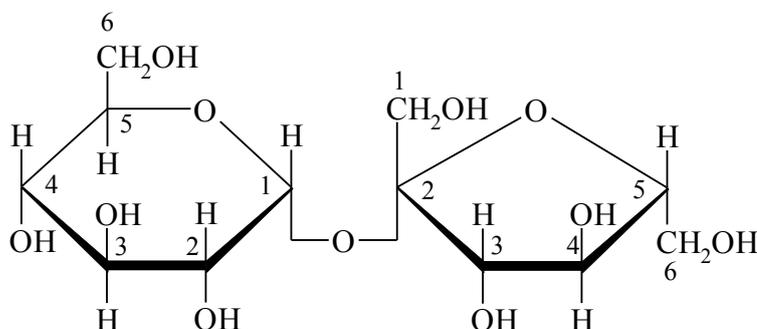
Тривиальные названия указывают на то, в каких объектах преобладает тот или другой сахар. Номенклатурные названия олигосахаридов отражают их состав, характер и положение связей между моносахаридами.

При образовании олиго- или полисахаридов может происходить образование гликозид-глюкозной (по типу мальтозы) или гликозид-гликозидной связи (по типу сахарозы). В первом случае в реакции участвует аномерный гидроксил лишь одного из моносахаридов; другой моносахарид участвует в конденсации не аномерным гидроксильной группой, поэтому дисахарид сохраняет редуцирующую способность. Во втором случае в реакции конденсации участвуют гликозидные гидроксилы

обоих моносахаридов и редуцирующие свойства теряются. Тип связи отражается и в названии: название моносахарида, "теряющего" гликозидный гидроксил, получает окончание "-зил" или "зид".



Мальтоза –  $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1→4) $\beta$ -D-глюкоза



Сахароза –  $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1→2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид

Приведённые олигосахариды – белые кристаллические вещества, растворимы в воде, обладают сладким вкусом. Если степень сладости сахарозы принять за 1, то другие сахара распределятся так: лактоза – 0,25; мальтоза – 0,6; глюкоза – 0,7; фруктоза – 1,25.

Судя по строению (наличие свободного аномерного гидроксила), редуцирующими свойствами обладают мальтоза, лактоза, целлобиоза, неспособны к реакциям окисления сахароза, трегалоза, рафиноза.

Среди олигосахаридов наиболее широко распространены и имеют пищевое значение такие, как:

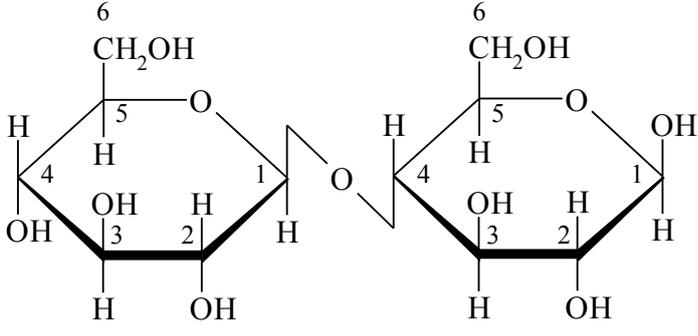
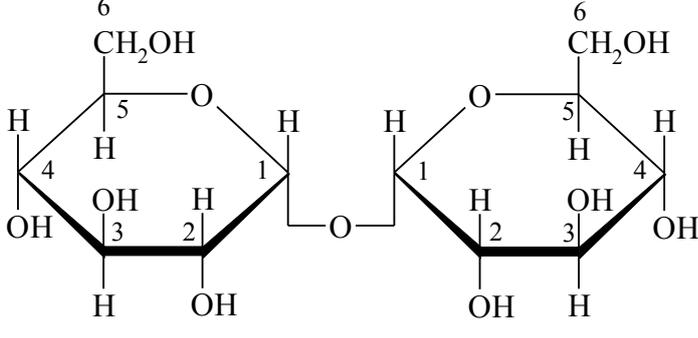
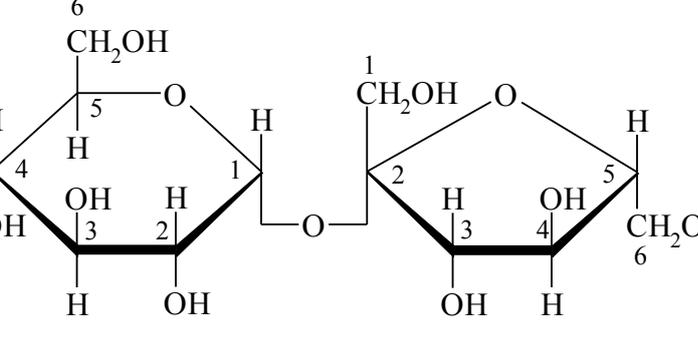
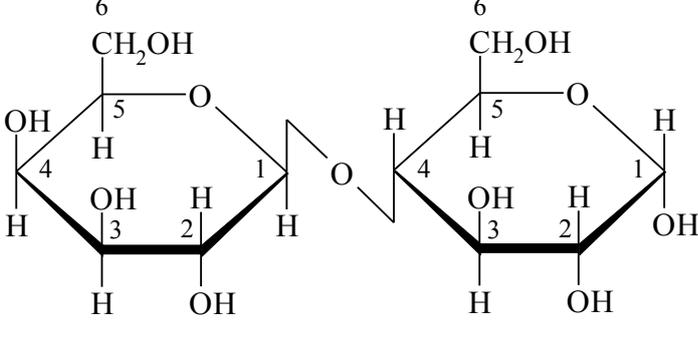
**Сахароза.** Составляет 14-20% от массы сахарной свеклы и 12-18% - сахарного тростника, с чем и связано её название. При действии кислот (в организме –

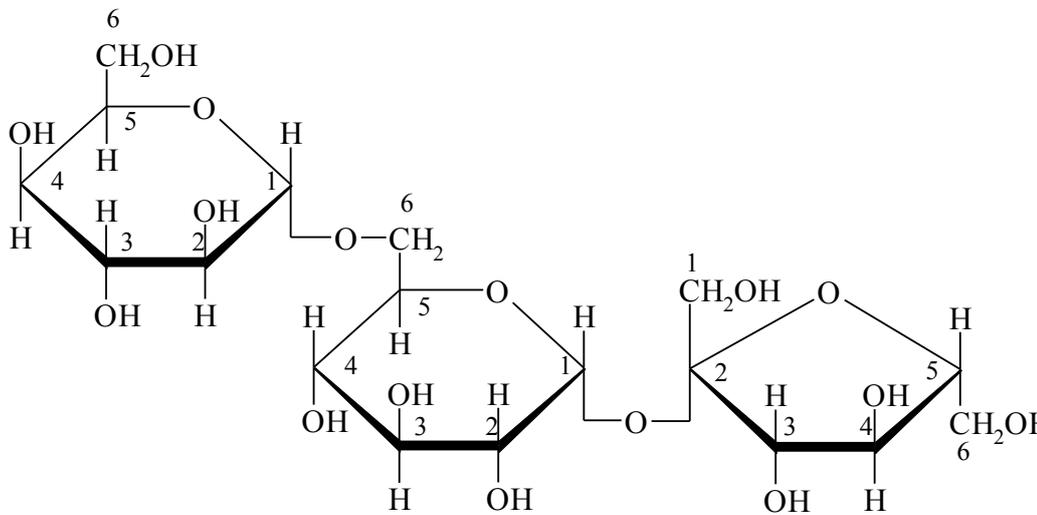
фермента сахаразы) происходит её гидролиз. При этом из правовращающего сахара становится левовращающим сахаром. Такое явление называется *инверсией*, а образующийся сахар – инвертным. Явление инверсии заключается в следующем: сахароза имеет угол вращения  $+66,5^\circ$ ; образующиеся в равном количестве монозы имеют: глюкоза  $+52,5^\circ$ , фруктоза  $-93,0^\circ$ . В результате, инвертный сахар отклоняет луч поляризованного света влево (-) на  $40,5^\circ$ .

Таблица 10.1.

Состав, строение и номенклатура олигосахаридов

Название	Состав	Формула
1	2	3
<b>гомоолигосахариды</b>		
<u>Мальтоза</u> $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1→4) $\alpha$ -D-глюкоза или $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1→4)- $\beta$ -D-глюкоза	2 $\alpha$ -D-глюкозы или $\alpha$ -D-глюкоза и $\beta$ -D-глюкоза	
<u>Изомальтоза</u> $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1→6)- $\alpha$ -D-глюкоза	2 $\alpha$ -D-глюкозы	

1	2	3
<u>Целлобиоза</u> $\beta$ -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-глюкоза	2 $\beta$ -D-глюкозы	
<u>Трегалоза</u> $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-глюкоза	2 $\alpha$ -D-глюкозы	
<b>гетероолигосахариды</b>		
<u>Сахароза</u> $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-фруктофуранозид	$\alpha$ -D-глюкоза и $\beta$ -D-фруктоза	
<u>Лактоза</u> $\beta$ -D-галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-глюкопираноза	$\beta$ -D-галактоза и $\alpha$ -D-глюкоза	

1	2	3
<p><u>Раффиноза</u>  <math>\alpha</math>-D-галактопиранозил-(1<math>\rightarrow</math>6)-<math>\alpha</math>-D-глюкопиранозил-(1<math>\rightarrow</math>2)-<math>\beta</math>-D-фруктофуранозид</p>	<p><math>\alpha</math>-D-галактоза, <math>\alpha</math>-D-глюкоза и <math>\beta</math>-D-фруктоза</p>	
 <p>The diagram shows the chemical structure of raffinose, a trisaccharide. It consists of three monosaccharide units: galactose, glucose, and fructose. The galactose unit is linked to the glucose unit at C1-C6, and the glucose unit is linked to the fructose unit at C1-C2. The fructose unit is in its furanose form. The numbering of the carbons (1-6) is shown for each unit.</p>		

**Лактоза** содержится в молоке, в растениях встречается редко. Существует в  $\alpha$  и  $\beta$  форме, различающихся по растворимости, форме кристаллов и физиологическому действию.  $\alpha$  и  $\beta$  формы лактозы способны к переходу друг в друга при установлении равновесия между ними в растворе, т.е. к мутаротации. Лактоза обеспечивает питательную ценность молока, сбраживается при приготовлении кисломолочных продуктов, используется в фармацевтической промышленности как основа при формировании таблеток.

**Мальтоза** – солодовый сахар (по названию "солод" – проросшее зерно ячменя, богатое мальтозой). Существует и в изомерной форме - изомальтоза, в которой 2  $\alpha$ -глюкозы соединены связью 1-6. Мальтоза – звено амилозной фракции крахмала (см. 10.3.2.), изомальтоза – звено амилопектиновой фракции крахмала и гликогена. Образуются при гидролизе этих полисахаридов, растворимы, сладкие

на вкус, гидролизуются пищеварительными ферментами с образованием  $\alpha$ - или  $\beta$ -D глюкозы. Дело в том, что у второго остатка глюкозы аномерный ( $C_1$ ) атом углерода может быть как в  $\alpha$ , так и в  $\beta$ -аномерной форме. Поэтому мальтоза способна к мутаротации.

**Грибной сахар** трегалоза содержится в грибах, синезелёных и красных водорослях, в пекарских дрожжах (до 18% на сухую массу).

**Три-, тетра- и пентасахариды** были выделены из многих растений. Как правило, они содержатся в небольшом количестве. В заметном количестве в сахарной свёкле и семенах хлопчатника содержится раффиноза. Её тоже иногда называют свекловичным сахаром. При хранении свеклы количество раффинозы в ней увеличивается.

---

### 10.3.2. Полисахариды (гликаны)

---

Это – высокомолекулярные углеводы, содержащие более 10 моносахаридных звеньев, соединённых гликозидными связями. Число мономеров может исчисляться десятками, сотнями, тысячами. Чаще всего мономером служит D-глюкоза, но встречаются и другие моносахариды: D-фруктоза, D-галактоза, D-манноза, , а также производные моносахаридов. По составу полисахариды могут быть *гомогликанами* или *гетерогликанами*, по типу строения цепей – *линейными* или *разветвленными*.

По функциональному назначению полисахариды принято разделять на резервные и структурные.

#### **Резервные полисахариды:**

**Крахмал** – главный резервный полисахарид растений. Запасается в резервных органах: семенах, клубнях, корневищах, мобилизуется при их прорастании. В клубнях картофеля его содержится около 20%, в семенах кукурузы – 55-60%, в рисе, муке, крупах – 70-80%. Крахмал состоит из 2-х полимерных фракций – амилозы и амилопектина. Оба – гомополимеры, построены из молекул  $\alpha$ ,D-глюкозы. Амилоза – линейный полимер, связь между мономерами гликозид-глюкозная в

положении 1→4; как указывалось выше, структурный блок амилозы – α-мальтоза. Амилопектин – разветвленный полимер, в котором связи 1→4 чередуются со связями 1→6, представляющими собой точки ветвления. В месте ветвления можно выделить изомальтозу, как структурный блок. Связи 1→6 составляют примерно 5% от всех гликозидных связей. Цепи амилозы скручены в спираль диаметром около 13 нм; в каждом витке спирали содержится шесть остатков глюкозы. Амилопектин имеет более сложную структуру: ветви также скручены в спирали, в каждой из которых не менее 25 остатков; структура трёхмерная с ветвями, идущими во всех направлениях и придающими молекуле сферическую форму. Форма крахмальных зёрен может быть разной: овальной, сферической, неправильной, что характерно для разных культур. По внешнему виду крахмал – аморфный белый порошок, но рентгенографическими исследованиями установлено наличие микрокристаллической структуры.

Некоторые химические или физические воздействия могут перевести крахмал в исключительно аморфное, или исключительно кристаллическое состояние.

Крахмал, подобно белкам, обладает гидрофильными свойствами, но в холодной воде крахмальные зёрна не растворяются, а только набухают. При температуре 55-75°C крахмальная взвесь превращается в вязкий коллоидный раствор – крахмальный клейстер; при охлаждении он превращается в прочный гель.

Характерной реакцией на крахмал является синее окрашивание йодом. При гидролизе крахмала (в том числе, под действием фермента амилазы слюны) образуются декстрины – полимеры разной степени полимеризации, дающие с йодом разную окраску: амилодекстрины – фиолетовую; эритродекстрины – пурпурную, ахродекстрины – слабо оранжевую; при степени полимеризации менее 12 окраска с йодом отсутствует.

**Гликоген** – резервный полисахарид животных. Запасается в печени и мышцах. Полимер α,D-глюкозы, имеет разветвлённую цепь, подобно амилопектину, за счёт чередования связей 1→4 и 1→6. Однако, степень ветвления выше, чем у амилопектина: одна связь 1→6 приходится на 8-10 связей 1→4. Гликоген – более

высокомолекулярный полимер, чем крахмал, его молекулярная масса колеблется в пределах  $10^7 - 10^9$ .

Подобно крахмалу, гликоген даёт коллоидные растворы, которые при обезвоживании превращаются в гель. В реакции с йодом гликоген окрашивается в краснобурый цвет.

В организме человека гликоген мобилизуется как резервный источник энергии рефлекторно при снижении уровня глюкозы в крови. Гликоген мышц используется для собственных энергетических нужд, гликоген печени – для всех тканей организма. В печени расщепление гликогена осуществляется либо путём гидролиза (образуется глюкоза), либо путём фосфоролиза. В последнем случае образуется фосфорный эфир глюкозы (см. 10.2.) – активированная форма глюкозы.

**Инулин** – резервный полисахарид, в большом количестве (до 10-16% от общей массы) содержится в клубнях топинамбура (земляной груши), георгина, корневищах одуванчика и др. растений. По составу относится к *полифруктозидам*, т.к. его молекула на 95% состоит из  $\beta$ -D-фруктозы и на 5% из  $\alpha$ -D-глюкозы и D-инулибиозы. Цепь моносахаридов линейная, связи между  $\beta$ -D-фруктозой и  $\alpha$ -D-глюкозой (2→1), так же, как в сахарозе. В воде, как и другие полисахариды, даёт суспензию при обычной температуре и сладковатый коллоидный раствор – при нагревании.

### **Структурные полисахариды:**

**Целлюлоза.** Это – самое распространённое органическое соединение на нашей планете; в ней заключено до половины общего количества углекислого газа, который растения фиксируют в процессе фотосинтеза. Целлюлозосодержащее сырьё – неисчерпаемый источник для получения питательных веществ (сахара, белков, жиров, пищевых кислот), а также биологически активных веществ в результате микробиологического синтеза (ферментов, витаминов, лекарственных средств).

Целлюлоза встречается повсюду в растительном мире в качестве структурного компонента клеточной стенки. Особенно богаты целлюлозой волокна хлопка, где её содержание составляет 98-99%. В небольшом количестве она синтези-

руется некоторыми бактериями и животными. Структура целлюлозы хорошо приспособлена для её биологической роли – придания прочности волокнам: отдельные цепи целлюлозы способны образовывать водородные связи своими -ОН группами. Это является причиной нерастворимости в воде. В клеточных стенках растений волокна целлюлозы упакованы в слои, которым придают дополнительную прочность другие соединения полисахаридной природы: гемицеллюлоза, пектин, лигнин. Целлюлоза не имеет питательной ценности для человека, т.к. у нас нет ферментов, способных расщеплять целлюлозу. Интересно в этой связи сравнить по химическому составу, свойствам и биологической ценности крахмал и целлюлозу. Первый – полисахарид, состоящий из молекул  $\alpha$ -глюкозы, вторая – из молекул  $\beta$ -глюкозы, и это существенно отличает их по свойствам и способности к усвоению.

**Гемицеллюлозы** – это сложная смесь полисахаридов, не растворяющихся в воде, но растворимых в щелочных растворах. Гемицеллюлозы всегда сопутствуют целлюлозе, выполняя структурную функцию. Их много в отрубях, соломе, семенах, кукурузных початках, древесине. В их составе – моносахариды: манноза, галактоза, арабиноза, ксилоза. Встречаются как гомо-, так и гетерополимеры.

**Пектиновые вещества** (полиурониды) – сложные эфиры полигалактуроновой кислоты и метилового спирта. Полиурониды состоят главным образом из остатков галактуроновой кислоты, соединенных  $\alpha$ -(1→4)-гликозидной связью. В клеточных стенках растений, образованных из целлюлозы, они вместе с гемицеллюлозами "цементируют" эти стенки, объединяя клетки в том или ином органе растений.

Пектиновые вещества широко распространены в растениях, особенно в плодах и овощах. Так, в сахарной свёкле, картофеле их количество колеблется от 1 до 3%, а в яблоках, грушах, сливах, цитрусовых – от 0,5 до 2,5%.

Пектиновые вещества представлены тремя химическими модификациями: пектиновая кислота, пектин и протопектины. Образуют вязкие коллоидные растворы. Присутствие 0,5-1% пектиновых веществ в 60-80% растворах сахарозы при рН 3-4 приводит к образованию твёрдого геля. Поэтому пектиновые вещества на-

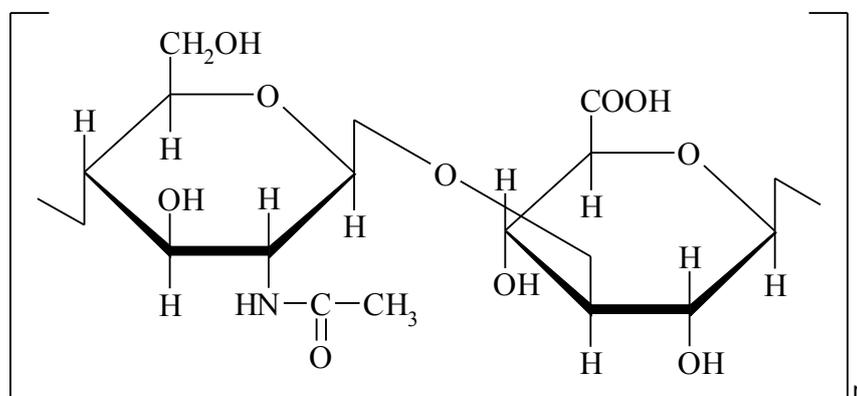
ходят широкое применение в кондитерской промышленности для изготовления желе, джема, зефира, мармелада, начинок для карамели и т.п.

**Кислые гетерополисахариды (мукополисахариды).** Это - полисахариды животных тканей. Название происходит от слова "mucos" – слизь. Эта группа представляет собой сильно гидратированные желеподобные, липкие вещества, имеющие отрицательный заряд. Они содержатся в тканях и слизях преимущественно не в свободном состоянии, а связаны с белками. Их (смешанные) макромолекулы называются *протеогликанами* или *глюкозаминпротеогликанами*.

В протеогликанах каждый полисахарид состоит из повторяющихся дисахаридных единиц, в которых всегда присутствует D-глюкозамин или D-галактозамин. Каждый дисахаридный компонент протеогликановых полисахаридов (за исключением кератансульфата) содержит уроновые кислоты: L-глюкуроновую кислоту или её эпимер L-идурановую кислоту. За исключением гиалуроновой кислоты, все полисахариды протеогликанов содержат сульфатные группы. Все гликозаминогликаны являются полианионитами благодаря присутствию в них кислых фосфатных или карбоксильных групп уроновых кислот.

В зависимости от состава и строения цепей кислые полисахариды делятся на несколько типов:

- **гиалуроновая кислота.** Это – неразветвлённый полимер, в котором регулярно повторяется дисахаридный фрагмент: N-ацетилглюкозамин – (1→3)-β-глюкуроновая кислота.



Повторяющиеся звенья связаны в положении  $\beta(1\rightarrow4)$ .

Благодаря присутствию  $\beta(1\rightarrow3)$ -связей, молекулы гиалуроновой кислоты, насчитывающие несколько тысяч моносахаридных остатков, принимают конформацию спирали. На один виток спирали приходится три дисахаридных блока. Гидрофильные карбоксильные остатки глюкуроновой кислоты локализованы на внешней стороне спирали и могут связывать  $\text{Ca}^{2+}$  и сильно гидратироваться. Гиалуроновая кислота и другие глюкозаминогликаны при образовании гелей могут связывать 10000 кратный объём воды. Гиалуроновая кислота распространена весьма широко. Она присутствует всюду в соединительных тканях животных, в стекловидном теле глаза и в синовиальной жидкости. Предполагают, что функция гиалуроновой кислоты заключается в том, чтобы связывать воду в интерстициальных пространствах и удерживать клетки вместе в желеподобном матриксе. Кроме того, она придаёт синовиальной жидкости смазочные свойства и способность смягчать удары. Гиалуроновая кислота выполняет функцию стабилизатора геля в стекловидном теле глаза, которое содержит 1% гиалуроновой кислоты и на 98% состоит из воды.

- **хондроитин** N-ацетил-D-галактозамин. Сходен с гиалуроновой кислотой, вместо D-глюкозы содержит D-галактозу. Хондроитин встречается в роговице глаза и некоторых других видах соединительной ткани.
- три формы **хондроитинсульфатов**: А, В, С. Хондроитинсульфаты А и С состоят из эквимольных количеств L-глюкуроновой кислоты, D-дезоксигалактозацетиламина и сульфата (остатка серной кислоты). В хондроитинсульфате В вместо L-глюкуроновой кислоты присутствует L-идуроновая кислота. Синоним его названия – дерматансульфат.
- **кератансульфат**. Сходен с хондроитинсульфатами А и С по строению и распространению; вместо глюкуроновой кислоты в его составе – D-галактоза; в качестве другого мономера - N-ацетил-D-глюкозаминсульфат. Несмотря на незначительные отличия в составе и структуре, хондроитинсульфаты существенно отличаются по физико-химическим свойствам и распространению в разных видах соединительной ткани. Так, хондроитинсульфат А преобладает в хрящах, костной ткани, склере, аорте; С – в сухожилиях, коже, клапанах серд-

ца. Предполагается, что кератан-сульфаты имеют отношение к процессам старения, т.к. во всех изученных соединительных тканях их содержание заметно увеличивается с возрастом. Все хондроитин и дерматансульфаты образуют комплексы с белками.

- *гепарин* и *гепарин сульфат* сходны по составу и строению с гиалуроновой кислотой, вместо ацетоамида содержат сульфатамид. Входят в состав внеклеточного вещества некоторых тканей (печень, лёгкие, артериальные стенки), крови и лимфы млекопитающих, обладают антикоагулянтным, антигипоксическим, противовоспалительным свойствами, участвуют в обмене К и Na.

### **Общие свойства полисахаридов**

Полисахариды гидрофильны, при растворении в воде они набухают, частично растворяясь, дают коллоидные растворы. В зависимости от состава, обладают разной гидрофильностью, растворимостью и зарядом. Образуют очень вязкие коллоидные растворы, способные к гелеобразованию. Внутри клетки находятся нейтральные, вне – кислые полисахариды. Полисахариды, имеющие концевые аномерные гидроксилы, обладают слабой редуцирующей способностью.

---

## **10.4. Биологические функции углеводов**

---

Суммируя приведенные в этой главе сведения, можно выделить следующие функции углеводов:

- энергетическая: наиболее подвижный, легко мобилизуемый и транспортируемый кровью моносахарид глюкоза освобождает при окислении 17,6 кДж/г;
- запас энергетических ресурсов – гликоген животных и крахмал растений поддерживают жизнедеятельность организма; углеводы должны покрывать половину энергетических потребностей организма. Такая доля потребления углеводов достаточна для обеспечения глюкозой клеток головного мозга и эритроцитов, для которых глюкоза – единственный источник энергии;
- опорная функция: целлюлоза растений придаёт прочность и прямоостояние; у животных эту функцию выполняют гетерополисахариды опорных тканей;

- структурная: кислые полисахариды – компонент межклеточного вещества; протеогликаны и гликолипиды – необходимая составная часть клеточных мембран животных тканей, что обеспечивает также защитную функцию;
- гидроосмотическая и ионрегулирующая функции упоминались выше при характеристике гетерополисахаридов;
- моносахариды входят в состав таких биологически активных веществ, как нуклеиновые кислоты, АТФ, нуклеотидные коферменты (используются пентозы), гликопротеины и гликолипиды;
- олигосахариды входят в состав иммуноглобулинов, гликопротеинов системы свертывания крови, определяют свойства антигенов группы крови;
- целлюлоза, гемицеллюлоза и др. полисахариды, объединяемые под названием "пищевые волокна", регулируют функцию кишечника, стимулируя перистальтику, адсорбируют и выводят продукты обмена, токсины и прочие вещества.

Суммируя сказанное выше, следует подчеркнуть специально, что группа белков *гликопротеинов* многофункциональна. К гликопротеидам относятся: 1) гормоны; 2) антитела; 3) ферменты; 4) белки-рецепторы; 5) транспортные белки; 6) белки адгезии клеток; 7) белки, контролирующие рост; 8) белки, участвующие в узнавании клеток; 9) белки, определяющие структурную стабильность мультимолекулярных агрегатов.

Большинство гликопротеинов (3-7) присутствуют на поверхности клеточной оболочки и на плазматической мембране.

## ГЛАВА XI. ЛИПИДЫ

---

### 11.1. Общая характеристика. Классификация по составу

---

Обширная группа липидов объединяет разнообразные по химической природе вещества, обладающие общим физическим свойством **гидрофобностью** (нерастворимостью в воде). Они растворимы в неполярных органических растворителях – спирте, эфире, бензине и т.д.

Однако некоторые липиды содержат в своем составе гидрофильные группировки: OH; COOH; NH<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> (остаток фосфорной кислоты), поэтому относятся к бифильным соединениям.

Липиды, содержащиеся в живых организмах, обычно называют "жирами". Они представляют собой *"липидную фракцию"* живых систем, извлекаемую из тканей неполярными растворителями. По составу липиды можно разделить на омыляемые и неомыляемые. Первые являются сложными эфирами и при щелочном гидролизе образуют соли жирных кислот (мыла), неомыляемые не гидролизуются.

Липиды принято разделять на две группы: 1) собственно жиры или триацилглицерины и 2) жироподобные вещества или липоиды.

Общая классификация липидов, исходя из их химического состава, представлена в таблице 11.1.

---

### 11.2. Характеристика отдельных групп липидов

---

#### 11.2.1. Однокомпонентные липиды

---

Характеристика однокомпонентных липидов (1.1. и 1.2. в табл. 11.1) приведена в гл. VIII. Здесь будут рассмотрены основные группы *биогенных липидов*.

К числу липидных компонентов, встречающихся в клетках в сравнительно небольшом количестве, принадлежат **изопреноиды** (1.3. в табл. 11.1.) молекулы которых представляют собой олигомеры пятиуглеродного углеводорода изопрена

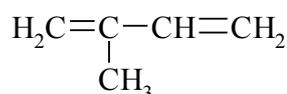


Таблица 11.1

Классификация липидов по составу

1. Однокомпонентные липиды	2. Многокомпонентные липиды	
	2.1. Простые	2.2. Сложные
1.1. высшие углеводороды 1.2. высшие органические спирты, альдегиды, кетоны; 1.3. изопреноиды; 1.4. высшие аминокислоты; 1.5. высшие полиолы; 1.6. высшие жирные кислоты;	Двухкомпонентные: сложные эфиры спирта и жирной кислоты: 2.1.1. сложные эфиры одноатомных высокомолекулярных спиртов и жирных кислот (воски); 2.1.2. сложные эфиры двухосновных спиртов (диолов) и жирных кислот; 2.1.3. сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и жирных кислот (жиры); 2.1.4. сложные эфиры спирта стерана и жирных кислот (стероиды).	Сложные эфиры спирта и жирных кислот, содержащие еще какие-либо соединения не липидной природы: 2.2.1. фосфолипиды: 2.2.1.1. фосфорные эфиры диолов и жирных кислот; 2.2.1.2. фосфорные эфиры триацилглицеринов и аминокислот; 2.2.1.3. сфингофосфолипиды; 2.2.2. гликолипиды: 2.2.2.1. цереброзиды; 2.2.2.2. церамидолигосахариды 2.2.2.3 ганглиозиды

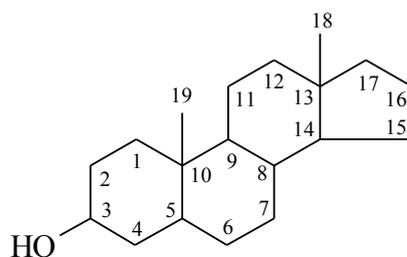
Изопреноиды бывают ациклические – *терпены* или циклические – *стерины*. С точки зрения их состава и строения они относятся к неомыляемым липидам.

В некоторых растениях содержится большое число терпенов. Многие из них придают растениям свойственный им аромат и служат главными компонентами "душистых масел", получаемых из таких растений. Так, терпены гераниол, лимонен, ментол, цинен, камфора и карвон являются главными составными частями соответственно гераниевого, лимонного, мятного, скипидарного, камфорного и тминового масел. Предполагается, что те же соединения входят в систему "химической защиты" насекомых, а также в феромоны – такие химические соединения, которые делают возможным общение между особями животных (от греч. *pherein* – переносить и *hormone* – возбуждать, стимулировать).

К биологически активным терпенам относятся также:

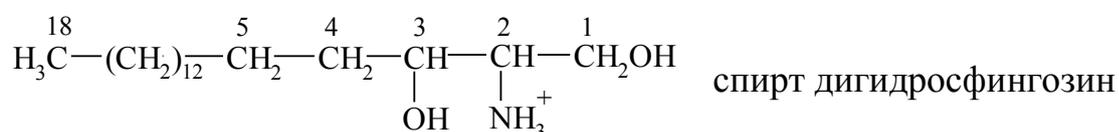
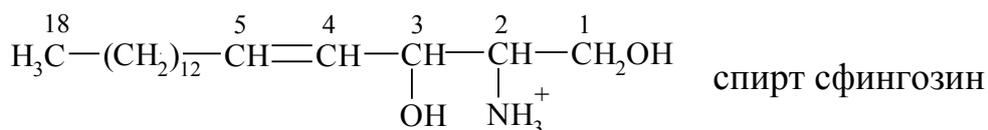
- ретинол (витамин А, антиксерофтальмический); недостаток приводит к ослаблению зрения и "куриной слепоте", нарушению нормального состояния кожи, снижению сопротивления глаз и кожи к инфекционным заболеваниям;
- каротиноиды (провитамины А); содержатся в моркови, помидорах и других "оранжевых" продуктах; способны в организме превращаться в витамин А;
- фитол (предшественник хлорофилла и филлохинона, витамина К, обладающего антигеморрагическим действием);
- природный каучук, он состоит из тысяч изопреновых единиц;
- сквален и ланостерин, играющие роль важных предшественников при биосинтезе холестерина.

*Стерины* – это производные спирта стерана. В их основе лежит циклопентанпергидрофенантеновое ядро, стерины содержат спиртовую группу при С-3 и разветвленную алифатическую цепь из 8 или большего числа атомов углерода при С-17.



Этот спирт является основой стероидов.

**Высшие аминоспирты** (1.4. в табл. 11.1.) – сфингозины (основа сфинголипидов)



**Жирные кислоты** (1.6. в табл. 11.1.). Свободные жирные кислоты содержатся в большинстве клеток и тканях в незначительном (следовом) количестве, в основном они входят в состав омыляемых липидов, т.е. сложных эфиров спиртов и жирных кислот.

Все жирные кислоты – монокарбоновые, имеют неразветвленную углеводородную цепь и концевую карбоксильную группу и удовлетворяют простой формуле: R–COOH.

Преобладающее большинство жирных кислот имеет чётное число атомов углерода. Длина углеродной цепочки варьирует от двух (уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH) до 28 углеродных атомов (монтановая кислота CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>COOH).

Жирные кислоты бывают насыщенные (с общей формулой C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>) и ненасыщенные. Наиболее распространены насыщенные жирные кислоты с шестнадцатью (C<sub>16</sub>) и восемнадцатью (C<sub>18</sub>) атомами углерода: пальмитиновая CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COOH и стеариновая CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH.

Ненасыщенные жирные кислоты высших организмов чаще всего имеют двойную связь между 9-м и 10-м атомами углерода. По числу ненасыщенных свя-

зей они могут быть: моноеновые (1 связь), диеновые (2 связи), триеновые и т.д. В таблице 11.2. приведены наиболее часто встречающиеся в липидной фракции ненасыщенные жирные кислоты.

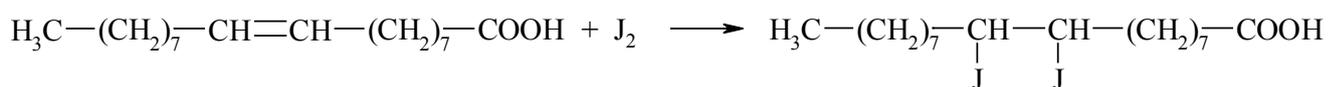
Таблица 11.2.

Представители ненасыщенных жирных кислот

<i>Тривиальное название</i>	<i>Число С атомов</i>	<i>Число двойных связей</i>	<i>Положение</i>	<i>Формула</i>
Пальмито-олеиновая	16	1	9-10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Олеиновая	18	1	9-10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Эруковая	22	1	13-14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Нервоновая	24	1	15-16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$
Линолевая	18	2	9-10; 12-13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Линоленовая	18	3	9-10; 12-13; 15-16	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Арахидоновая	20	4	5-6; 3-9; 11-12; 14-15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

В липидах организма человека преобладают насыщенные жирные кислоты, на долю ненасыщенных приходится около одной трети. Ненасыщенные жирные кислоты в организме человека не синтезируются (кроме олеиновой), поэтому называются "незаменимыми", жизненно необходимыми, "эссенциальными" и объединяются под названием "витамин F". При длительном отсутствии их в пище у животных наблюдается отставание в росте, выпадение волосяного покрова, поражение кожи.

По отношению к воде жирные кислоты – бифилы, однако преобладают гидрофобные свойства за счёт углеводородного "хвоста" молекулы. Карбоксильная группа обеспечивает кислотные свойства; ненасыщенные жирные кислоты участвуют в реакциях присоединения по двойным связям, в частности, водорода (реакция гидрогенизации), галогенов, кислорода.



Реакция гидрогенизации используется для превращения жидких растительных жиров (масел) в твёрдые (например, при производстве маргарина).

Присоединение кислорода по месту двойных связей приводит к образованию перекисных соединений, что происходит при "прогоркании" жиров, а также при повреждении липидов клеточных мембран свободными радикалами.

От физических свойств жирных кислот зависит и их биологическая активность: насыщенные кислоты – твёрдые, ненасыщенные – легкоплавкие, жидкие при стандартной температуре, поэтому быстрее усваиваются, транспортируются в организме и выводят холестерин, включаются в мембраны в составе сложных липидов, обогащают мозговые ткани, служат предшественниками биологически активных веществ – эйкозаноидов, в том числе простагландинов. Эйкозаноиды – сравнительно недавно выделенная группа регуляторов, предшественником которых является арахидоновая кислота. Они обладают чрезвычайно разносторонней физиологической активностью: регулируют сокращение гладкомышечных клеток (кровеносных сосудов, матки, бронхов), принимают участие в высвобождении продуктов внутриклеточного синтеза (НСI, гормонов, мукоидов), оказывают влияние на обмен в костной ткани, периферическую нервную систему, иммунную систему, передвижение лейкоцитов и тромбоцитов и т.д. Ненасыщенные жирные кислоты растворяют витамины А, Д, Е, К (жирорастворимые), способствуя их усвоению. Ненасыщенными жирными кислотами богаты липиды растений и морских животных. Кислоты морских рыб - полиненасыщенные, имеют 5-6 и более двойных связей.

Главной жирной кислотой многих масел (подсолнечного, соевого, кукурузного, хлопкового) является линолевая кислота, её содержание в них составляет 50-70%. Олеиновой кислоты больше всего в оливковом и салатном подсолнечном

масле (около 80%). Арахидоновая кислота входит в состав фосфолипидов молока-питающих, получают её чаще всего из печени.

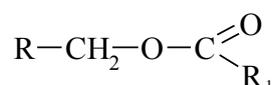
---

### 11.2.2. Многокомпонентные липиды

---

**Простые** (2.1. в табл. 11.1.):

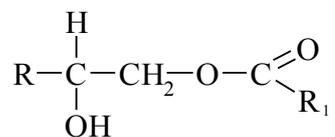
**Воска** (2.1.1. в табл. 11.1.). Это – эфиры жирных кислот и монооксиспиртов с длинной цепью, с общей формулой



где R – радикал спирта, R<sub>1</sub> – радикал жирной кислоты.

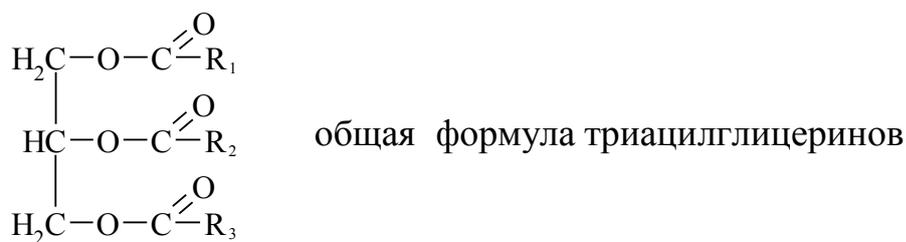
Воска гидрофобны, поэтому образуют водоотталкивающее покрытие клеток и выполняют функции: смягчающую и защитную. Они покрывают кожу, волосы, шерсть животных, листья и плоды растений. Например: *ланолин*, жир овечьей шерсти, представляет собой смесь жирнокислотных эфиров двух спиртов ланостерина и агностерина; *пчелиный воск* содержит эфиры пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>ОН. В химическом отношении воска инертны; будучи сложными эфирами, они подвергаются гидролизу с большим трудом и мало изменяются при хранении.

**Сложные эфиры диолов** (2.1.2. в табл. 11.1.)



В биологических объектах редки.

**Сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и жирных кислот триацилглицерина** (2.1.3. в табл. 11.1.). Молекулы жиров не несут заряда, поэтому эту группу веществ называют *нейтральными жирами*.



По составу жирных кислот триацилглицерины (жиры) делятся на однокислотные (простые), содержащие три одинаковые жирные кислоты ( $\text{R}_1, \text{R}_1, \text{R}_1$ ) и смешанные – разнокислотные ( $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ ). Так, говяжий жир является тристеаратом, т.к. содержит три остатка стеариновой кислоты, а оливковое масло содержит только олеиновую кислоту. Состав природных жиров подчиняется закону максимальной разнородности, т.е. количественно преобладают триацилглицерины, содержащие три остатка разных кислот –  $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 > \text{R}_1 \text{R}_1 \text{R}_2 > \text{R}_1 \text{R}_1 \text{R}_1$

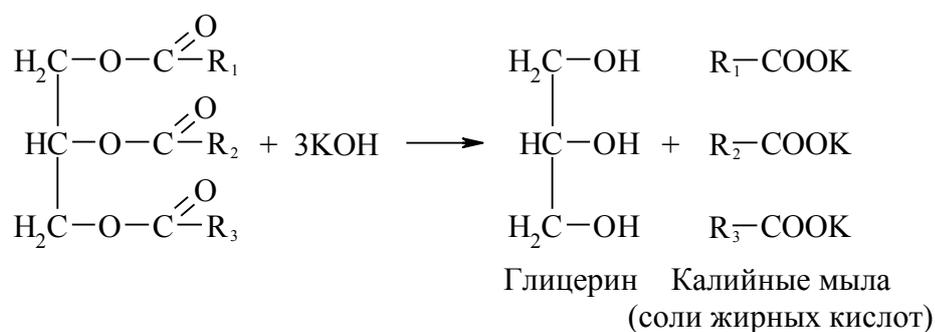
В пищевых жирах чаще всего содержится пальмитиновая, стеариновая, линолевая и линоленовая кислоты.

Жиры по консистенции бывают: твердые, не плавкие при температуре  $20^\circ\text{C}$ , и жидкие, их называют *маслами*. Как правило, температура плавления повышается с увеличением длины цепочки жирных кислот.

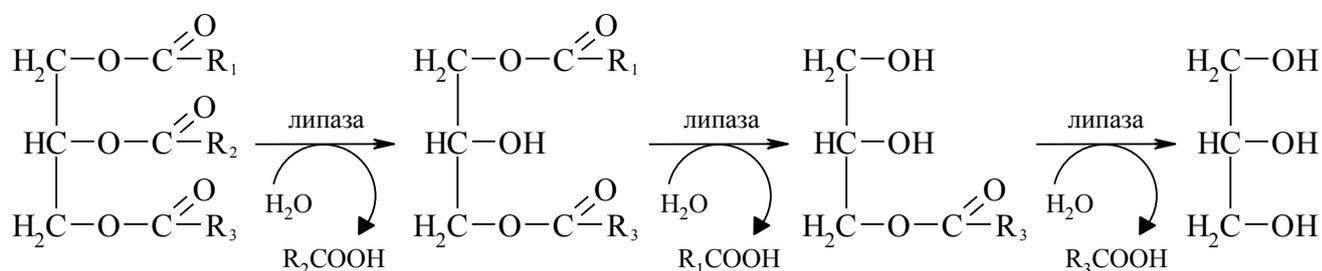
Как вещества гидрофобные, жиры образуют с водой эмульсию. Перевод липидов в мелкодисперсное состояние и стойкую эмульсию – необходимое условие их переваривания в кишечнике. *Эмульгаторами* жиров в кишечнике служат желчные кислоты и углекислая сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Природной эмульсией жиров, стабилизированной белками, является молоко. Жиры не имеют ни цвета, ни запаха, ни вкуса. Цвет природным жирам придают каротиноиды, вкус и запах – терпены, летучие жирные кислоты, альдегиды и кетоны и др. примеси.

### **Химические свойства жиров**

Жиры называются нейтральными, так как в молекуле нет ни свободной кислотной, ни свободной щелочной группы. Они инертны, химически не активны. Способны к реакции омыления, т.е. гидролизу под действием щелочи с образованием "мыл" – солей жирных кислот:



Моющие свойства мыла объясняются тем, что углеводородный неполярный участок растворяется в жире, а полярный ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) растворяется в воде, что способствует удалению жира. В организме гидролиз жиров происходит под действием ферментов липаз ступенчато:



Жидкие жиры ненасыщенные, способны к реакциям с водородом (гидрогенизация) и галогенами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  и т.д.). Показатель ненасыщенности жира – *йодное число*, измеряется количеством  $\text{I}_2$  (мг), способным "насытить" 100 г жира.

При хранении (на свету, в присутствии кислорода) жиры разлагаются с образованием свободных жирных кислот. Качество жира характеризуется по кислотному числу. *Кислотное число* – количество  $\text{KOH}$  (мг), способных связаться 100 г жира.

Основная функция жиров в организме – энергетическая.

**Стероиды** (2.1.4. в табл. 11.1.) это сложные эфиры стеринов и жирных кислот; спиртовая группа при С-3 этерифицирована жирной кислотой с длинной цепью. Представителями природных стероидов являются:

- фитостерины – стероиды растительного происхождения. Ими богаты дрожжи, злаковые. Один из фитостеринов – эргостерин под действием УФ-лучей может превращаться в витамин Д;

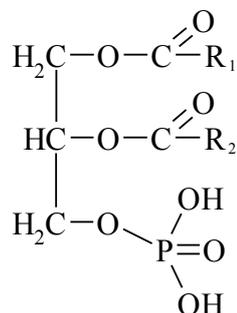
- витамины Д (антирахитические) регулируют обмен Са и Р. При недостатке в пище развивается детская болезнь рахит или остеопороз (от греч. *osteon* – кость и *poros* – отверстие, póра) т.е. разрежение костного вещества;
- гормоны:
  - а) половые: эстрогены (женские) и андрогены (мужские);
  - б) кортикостероиды – гормоны коркового слоя надпочечных желез. Они регулируют обмен минеральных ионов и углеводов (называются соответственно минерало- и гликокортикостероидами);
- желчные кислоты образуются в печени, поступают в кишечник в составе желчи, обеспечивают переваривание и усвоение липидов;
- холестерин – компонент плазматических мембран многих животных клеток; избыток холестерина приводит к образованию "бляшек" на стенках сосудов, являясь фактором атеросклероза;
- анаболические стероиды – синтетические стероидные препараты, запрещённые к применению спортсменами для увеличения мышечной массы и повышения физической работоспособности. Могут оказать канцерогенное действие (от лат. *cancer* – рак, и *genos* - род) как и эндогенные стероиды при избыточном накоплении или качественных изменениях.

### **Сложные (многокомпонентные) липиды ( 2.2. в табл. 11.1.)**

**Фосфолипиды (2.2.1. в табл. 11.1.).** Содержатся преимущественно в составе клеточных мембран, где они образуют липидный бислой. Наиболее богаты фосфолипидами ткани мозга и нервов (до 30% в пересчёте на сухую массу ткани), печень (до 16%), почки (до 11%), сердце (до 10%), скелетные мышцы (около 3%). Из фосфолипидов искусственно создают *липосомы* – однослойные или двухслойные "мешочки", в которые заключают те вещества (например, лекарства), которые нужно внедрить в клетку через мембрану. Благодаря растворению в липидном слое мембран, липосомы эффективно это осуществляют.

**Фосфорные эфиры триацилглицеринов и аминоспиртов (2.2.1.2. в табл. 11.1.).** Фосфатиды-глицериды – наиболее распространённая группа. Состоят из глицерина, жирных кислот, фосфорной кислоты и какого-либо аминоспирта, со-

единённых эфирными связями. Фосфатиды-глицериды можно рассматривать как сложные эфиры фосфатидной кислоты и какого-либо аминок спирта из приведённых ниже.

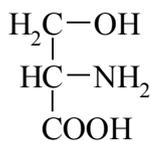


Фосфатидная (фосфатиновая) кислота

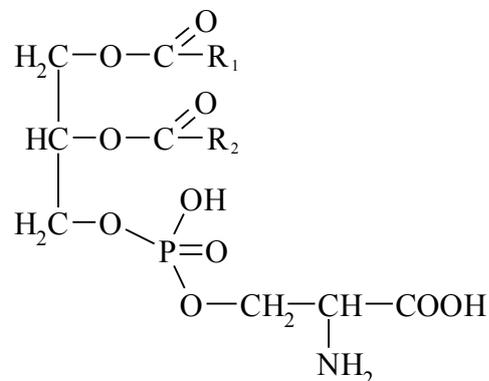
Фосфатидные кислоты в свободном виде присутствуют в клетках в небольшом количестве, как промежуточные продукты обмена фосфатидов.

Аминоспирты. По их названию классифицируются фосфатиды.

1. Аминоспирт или оксиаминокислота *серин*. Фосфатиды, содержащие серин, называются ***серинфосфатиды*** или ***фосфатидилсерины***:

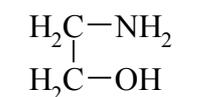


серин

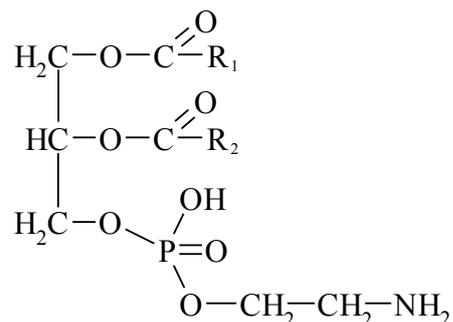


фосфатидилсерин

2. Спирт *этанолламин* – *коламин*



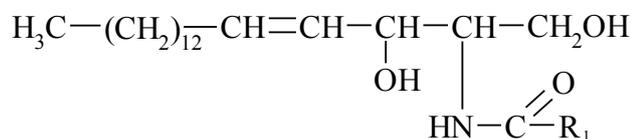
этанолламин





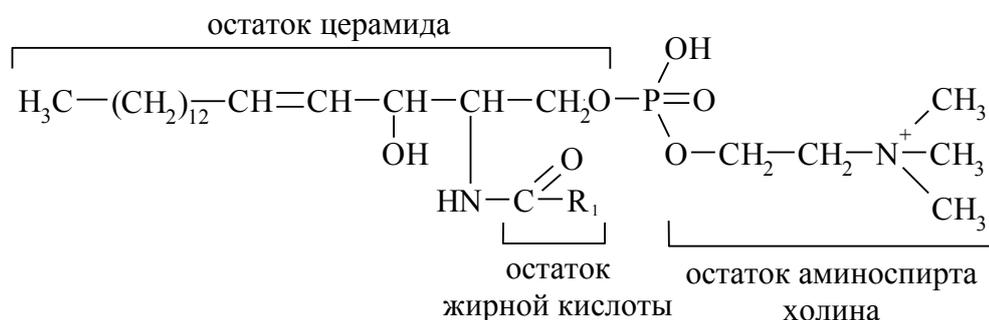
## сфингозин

**Сфингофосфатиды** – это сложные эфиры спирта церамида, фосфорной кислоты и холина. *Церамид* – это N-ацил-сфингозин, т.е. амид сфингозина, или продукт соединения сфингозина и жирной кислоты ( $R_1COOH$ )



церамид

Наиболее распространены в организме сфингомиелины:

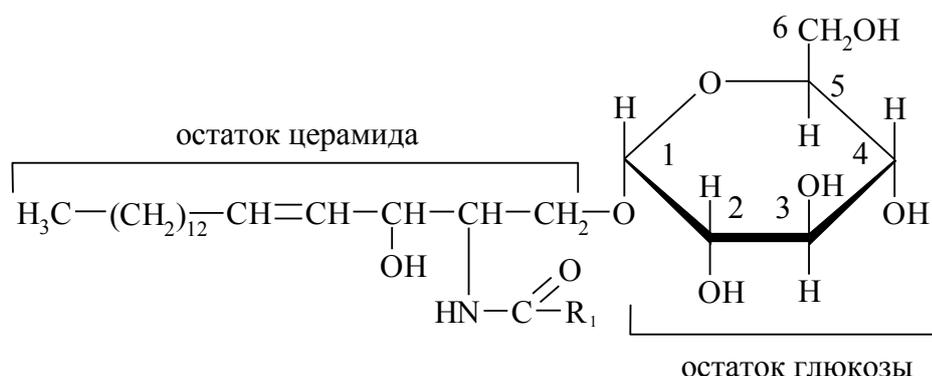


Сфингомиелины являются составной частью оболочек нервных тканей – миелинов. Они обнаружены также в крови, лёгких, печени, почках, селезёнке и других органах. До 30-40% липидов мембран эритроцитов составляют сфингомиелины.

**Гликолипиды** (2.2.2. в табл. 11.1.). Помимо сфингофосфолипидов, производными сфингозина (точнее церамида) являются липиды, не содержащие фосфорной кислоты – гликолипиды.

Исходя из названия, в составе гликолипидов есть углеводный компонент. Представители гликолипидов: 2.2.2.1. цереброзиды, 2.2.2.2. церамидолигосахариды и 2.2.2.3. ганглиозиды.

**Цереброзиды** (2.2.2.1. в табл. 11.1.) – это гликозиды церамида и глюкозы или галактозы: глюкоцереброзиды (глюкосфинголипиды) или галактоцереброзиды (галактосфинголипиды). Гликозидная связь, как известно, образуется между двумя гидроксилами, один из которых – гликозидный (см. гл. X)



Жирные кислоты, обнаруженные в цереброзидах, содержат 24 атома углерода, чаще всего это – нервоновая, цереброновая и лигноцериновая.

Цереброзиды (от лат. *cerebra* - мозг) обогащают мозговую ткань. Особенно велико содержание цереброзидов в белом веществе мозга, в мембранах нервных клеток и, в частности, в миелиновой оболочке. Нарушение обмена цереброзидов у человека приводит к психическим заболеваниям.

**Церамидолигосахариды** (2.2.2.2. в табл. 11.1.) содержат церамид и дисахариды (чаще всего лактозу).

**Ганглиозиды** (2.2.2.3. в табл. 11.1.) содержат церамид, олигосахариды и сиаловую (N-ацетилнейраминовую) кислоту (подобно гетерополисахаридам). Известно около 60 ганглиозидов: они локализованы в мембранах нервных клеток, где на их долю приходится около 6% мембранных липидов. В меньшем количестве они содержатся в мембранах клеток других тканей. Показано участие ганглиозидов в формировании защитного слоя клеток – гликокаликса и в осуществлении ими рецепторной функции. Дефекты метаболизма ганглиозидов приводят к слабоумию.

### 11.3. Биологические функции липидов

Природные липиды выполняют ряд функций, среди которых есть как общие, так и специфические:

- **Энергетическую функцию** выполняют в основном триглицериды и жирные кислоты, как наиболее богатые энергией вещества и простые по строению; им же принадлежит резервная функция. У человека массой 70 кг на долю резерв-

ных липидов приходится около 11 кг. Учитывая калорический коэффициент для липидов, равный 9,3 ккал/г, общий запас энергии в резервных триглицеридах составляет примерно 100000 ккал (для сравнения: запас энергии в гликогене печени не превышает 600-800 ккал).

- **Структурную функцию** следует приписать преимущественно более сложным липидам, таким, как глицерофосфатиды, сфинголипиды, гликолипиды. Так, до 90% липидов клеточных мембран составляют фосфатиды, а сфинголипидами богаты мозговая и нервная ткани.
- **Защитная функция** липидов проявляется в том, что они препятствуют механическим повреждениям тканей и внутренних органов при ударах, ушибах, сотрясениях. Выделяемые подкожной жировой клетчаткой воски и др. липиды предохраняют покровы тела от высыхания, повреждения.
- **Терморегуляторная функция** липидов обусловлена, с одной стороны, их плохой теплопроводностью (изолируют "ядро" организма от перегрева и переохлаждения); с другой стороны, при изменении температуры окружающей среды увеличивается скорость распада жиров. В случае понижения температуры выделяющаяся при распаде жиров энергия используется в форме тепловой для поддержания температуры тела, в случае повышения температуры организм использует образующуюся при распаде жиров эндогенную воду для испарения с поверхности тела, что способствует снижению температуры организма.
- В ходе окислительного распада выделяется вода (в количестве бóльшем, чем при окислении эквивалентных количеств углеводов и белков). Поэтому жиры можно считать **источниками эндогенной воды** в организме.
- **Пластическая функция** жирных кислот – использование их как материала для синтеза сложных липидов, особенно, ненасыщенных жирных кислот – для синтеза биорегуляторов – простагландинов.
- **Регуляторная функция** характерна для упоминавшихся выше изопреноидов (витамин А, коэнзим Q), стероидов, витаминов D, E и K; присутствие жиров

необходимо для усвоения перечисленных витаминов, которые поэтому и объединяют в группу жирорастворимых.

## ГЛАВА XII. НУКЛЕОТИДЫ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

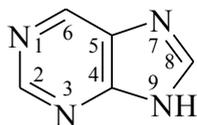
### 12.1. Состав, строение, функции нуклеотидов

Нуклеиновые кислоты (рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые) – высокомолекулярные биологические полимеры, наиболее сложные из всех. Это объясняется тем, что мономеры нуклеиновых кислот – **моноклеотиды** – достаточно сложные соединения. Они представляют собой "блоки", состоящие из трёх частей: *азотистого основания, углевода и остатка фосфорной кислоты*. Условно обозначим моноклеотид символом:

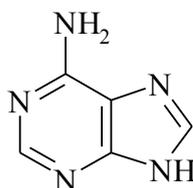


**Азотистые основания** бывают двух типов:

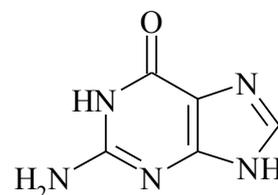
- пуриновые – к ним относятся аденин (А) и гуанин (Г);
- пиримидиновые – к ним относятся тимин (Т), урацил (У), цитозин (Ц).



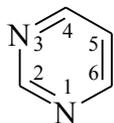
пури́н



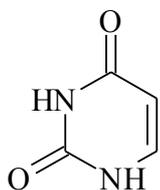
аде́нин (6-аминопури́н)



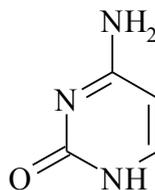
гуа́нин (2-амино-6-кетопури́н)



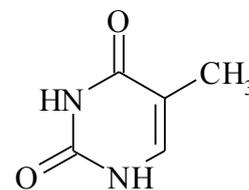
пири́мидин



ура́цил  
(2,4-дикето-пири́мидин)



цито́зин (2-кето-4-аминопири́мидин)

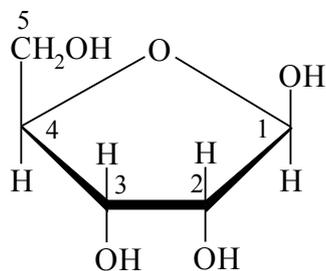


ти́мин  
(5-метил-ура́цил)

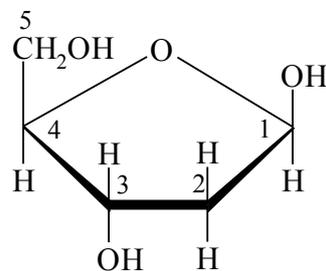
Помимо этих основных азотистых оснований, в составе РНК и ДНК встречаются их производные, так называемые "минорные" (редкие) азотистые основа-

ния: 5-метиламинопурин (5-МАП), 5-метилцитозин (5-МЦ), дигидроурацил (псевдоурацил) и др.

**Углевод** представлен в составе нуклеотидов пентозами:  $\beta$ -D-рибозой или  $\beta$ -D-дезоксирибозой.



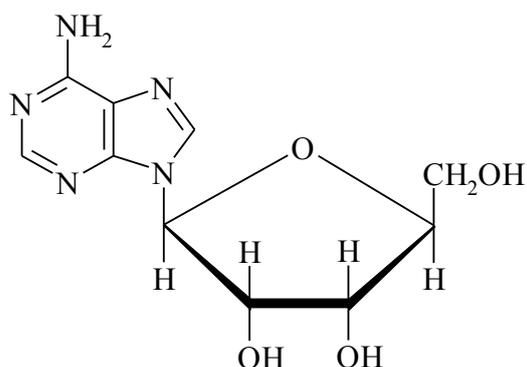
$\beta$ -D-рибоза



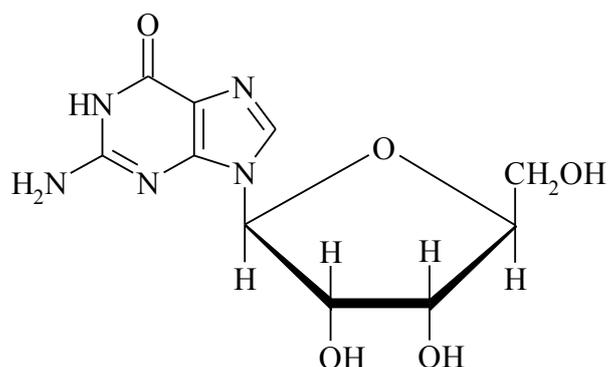
$\beta$ -D-2'-дезоксирибоза

Соединение азотистого основания с рибозой или дезоксирибозой происходит по типу образования гликозида: взамен гликозидного гидроксила рибозы включается азотистое основание; образуется *нуклеозид*. Нуклеозиды получают своё название от азотистого основания с изменением окончания на -озин или -дин.

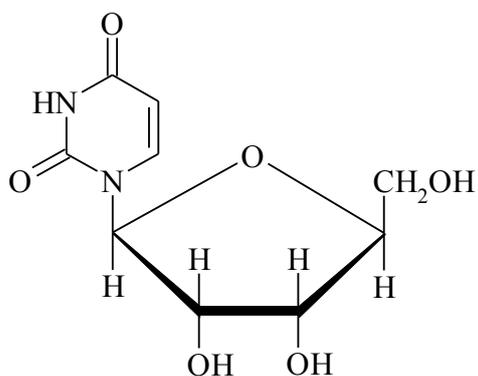
### Нуклеозиды:



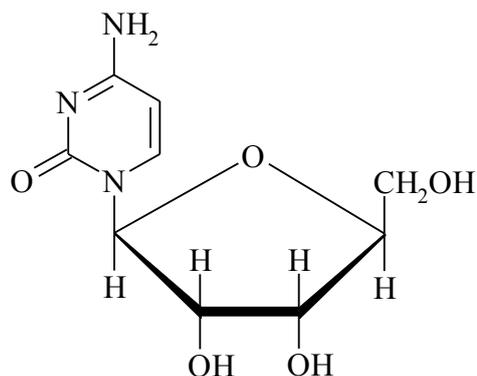
аденозин



гуанозин



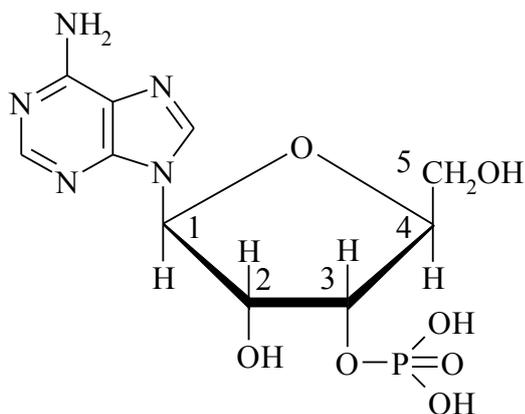
уридин



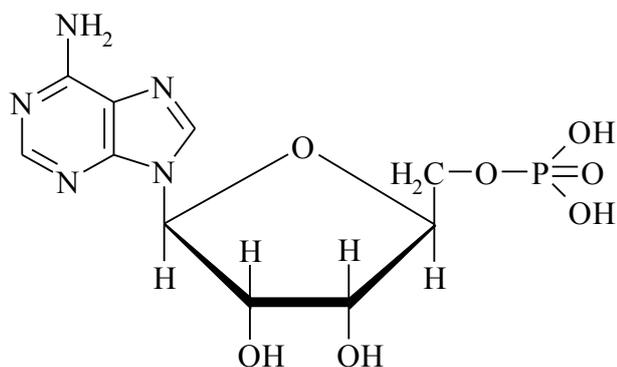
цитидин

Подобным образом строятся формулы и названия производных дезоксирибозы: дезоксиаденозин, дезоксигуанозин, дезоксицитидин, дезокситимидин.

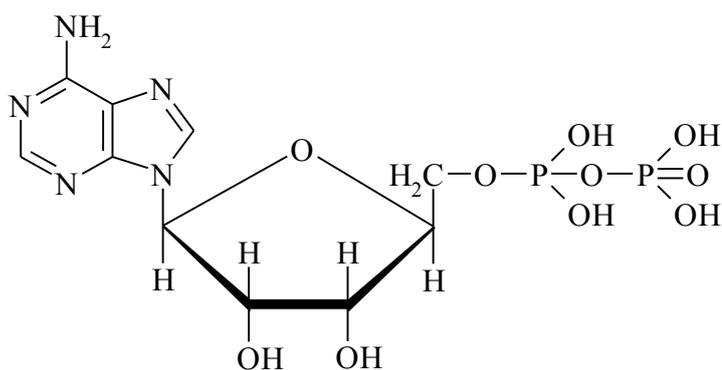
Фосфорная кислота присоединяется эфирной связью к гидроксогруппе рибозы или дезоксирибозы, образуется мононуклеотид. Положение остатка фосфорной кислоты обозначают номером углеродного атома пентозы со значком '. Включиться в состав мононуклеотида могут 1, 2 или 3 остатка фосфорной кислоты. При этом образуются, соответственно, моно-, ди-, или тринуклеозидфосфаты. Иллюстрируем это на примере аденинового мононуклеотида:



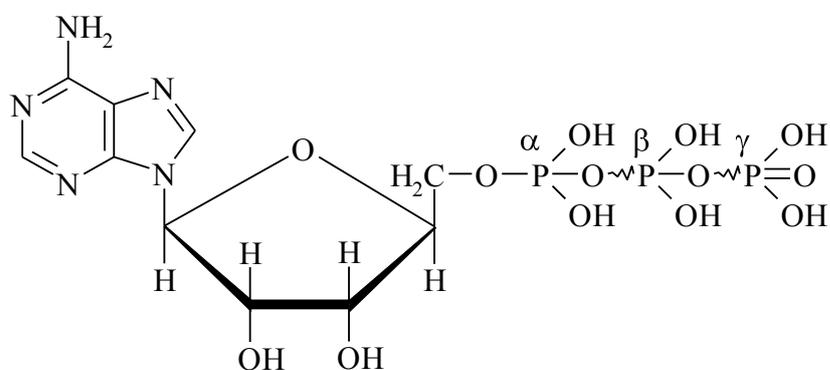
аденозин-3'-монофосфат



аденозин-5'-монофосфат (адениловая кислота), АМФ



аденозин-5'-дифосфат, АДФ



аденозин-5'-трифосфат, АТФ

Фосфатные группы АТФ и подобных нуклеотидов обозначаются символами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , как показано на приведенной формуле.

АТФ хорошо известен, как "аккумулятор" энергии в клетке, т.к. при расщеплении связей, обозначенных в формуле " ~ " выделяется 6-12 ккал энергии. Такие связи называются *макроэргическими*, а процессы обмена веществ, сопровождающиеся образованием АТФ, называются энергетическими процессами. Роль

аккумулятора энергии может выполнять и ГТФ, но реакции образования и использования ГТФ немногочисленны.

Название других моно-, ди- и трифосфонуклеозидов строятся подобным образом:

<i>Нуклеозид</i>	<i>Нуклеотид</i>
Гуанозин	Гуанозин-монофосфат, гуаниловая кислота (ГМФ)
Цитидин	Цитидин-монофосфат, цитидиловая кислота (ЦМФ)
Уридин	Уридин-монофосфат, уридиловая кислота (УМФ)
Тимидин	Тимидин-монофосфат, тимидиловая кислота (ТМФ)

Если нуклеотид содержит дезоксирибозу, то название получает приставку "дезокси-" (дАМФ, дГМФ, дЦМФ, дТМФ).

Биологическая роль мононуклеотидов не ограничивается только тем, что они служат структурными блоками нуклеиновых кислот. Выше указывалось на энергетическую функцию нуклеозидфосфатов. Кроме этого, нуклеозидфосфатам присуща и регуляторная функция: нуклеотидную природу имеют коферменты дегидрогеназ и синтетаз. Нуклеотидные коферменты дегидрогеназ представлены нуклеотидами двух типов:

- никотинамидными динуклеотидами (активная группировка – амид никотиновой кислоты); они представлены двумя формами: никотинамидадениндинуклеотид (НАД) и никотинамидадениндинуклеотид-фосфат (НАДФ). НАДФ имеет дополнительную фосфатную группу, соединенную с рибозой второго нуклеотида;
- флавиновыми (активная группировка – производное витамина В<sub>2</sub> - рибофлавина); они представлены также двумя формами: флавинмононуклеотид (ФМН) и флавинадениндинуклеотид (ФАД). Флавинмононуклеотид представляет собой фосфорный эфир рибофлавина (В<sub>2</sub>) и состоит из азотистого основания диметилизоаллоксазина, С<sub>5</sub>-спирта рибитола (вместо рибозы) и остатка фосфорной кислоты.



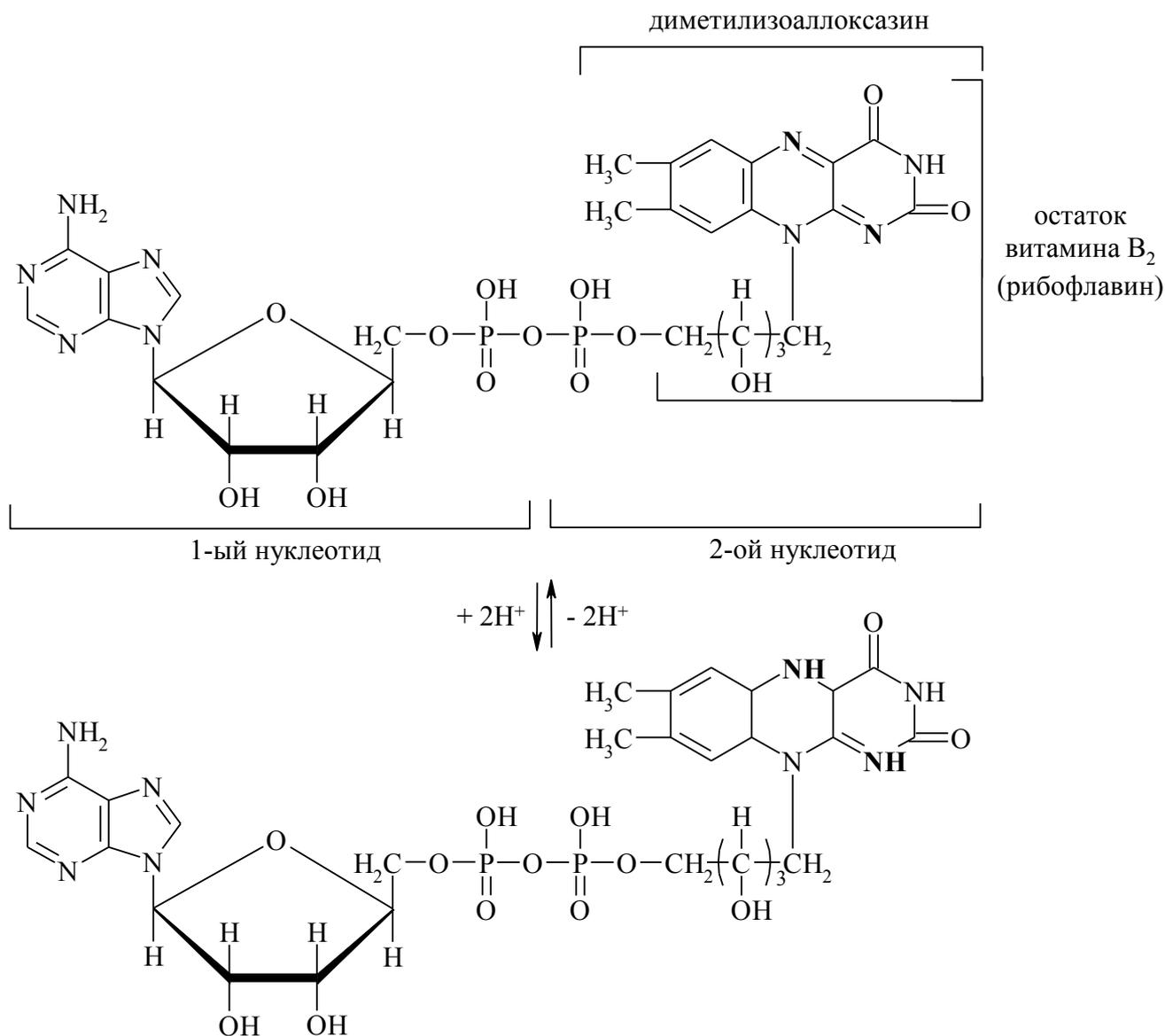


Схема восстановления-окисления ФАД

Так действуют нуклеотидные ферменты дегидрогеназы. Что касается синтаз, то здесь следует отметить роль уридинфосфата в образовании полисахаридов и цитидинфосфата – в биосинтезе фосфатидов, как переносчиков определённых химических групп. Активным участником обмена веществ является так называемый кофермент А (кофермент ацилирования, то есть переносчик кислотных остатков). В его состав входит адениловый моонуклеотид. Это еще один пример участия нуклеотидов в роли катализаторов биохимических реакций.

Итак, биологическая роль нуклеотидов заключается в следующем:

- являются строительными блоками нуклеиновых кислот;

- выполняют важную роль в энергетическом обмене, аккумуляции и переносе энергии;
- служат простетическими группами окислительно-восстановительных ферментов;
- катализируют различные реакции обмена веществ.

---

## 12.2. Состав, макроструктура, функции нуклеиновых кислот

---

РНК и ДНК имеют качественные сходства и различия, что иллюстрируется следующим образом:

<i>Компонент</i>	<i>В составе</i>	
	<i>РНК</i>	<i>ДНК</i>
АМФ	+	+
ГМФ	+	+
ТМФ	–	+
УМФ	+	–
ЦМФ	+	+
Рибоза	+	–
Дезоксирибоза	–	+

Исследования нуклеотидного состава ДНК различного происхождения выявили ряд закономерностей, известных как правила Чаргаффа:

- во всех ДНК независимо от их происхождения, число содержащихся пуриновых оснований равно числу пиримидиновых оснований. Следовательно, в любой ДНК на каждый пуриновый нуклеотид приходится один пиримидиновый (Пур = Пир);
- любая ДНК всегда содержит в равных количествах попарно аденин и тимин, гуанин и цитозин, что обычно обозначают как А=Т и Г=Ц. Из этих закономерностей вытекает третья:

- количество оснований, содержащих аминокислоты в положении 4 пиримидинового ядра и 6 пуринового (цитозин и аденин), равно количеству оснований, содержащих оксо-группу в тех же положениях (гуанин и тимин), т.е.  $A+C=G+T$ .

Наряду с этим было установлено, что для каждого типа ДНК суммарное содержание гуанина и цитозина не равно суммарному содержанию аденина и тимина, т.е. что  $G+C/A+T$ , как правило, отличается от единицы (может быть как больше, так и меньше её). По этому признаку различают два основных типа ДНК: АТ-тип с преимущественным содержанием аденина и тимина и ГЦ-тип с преимущественным содержанием гуанина и цитозина.

Величину отношения содержания суммы гуанина и цитозина к сумме содержания аденина и тимина, характеризующую нуклеотидный состав данного вида ДНК, принято называть коэффициентом специфичности ( $G+C/A+T$ ). Каждая ДНК имеет характерный коэффициент специфичности, который может изменяться в пределах от 0,3 до 2,8. При подсчёте коэффициента специфичности учитывается содержание минорных оснований, а также замены оснований их производными. Так 5-метилцитозин входит в сумму содержания гуанина и цитозина.

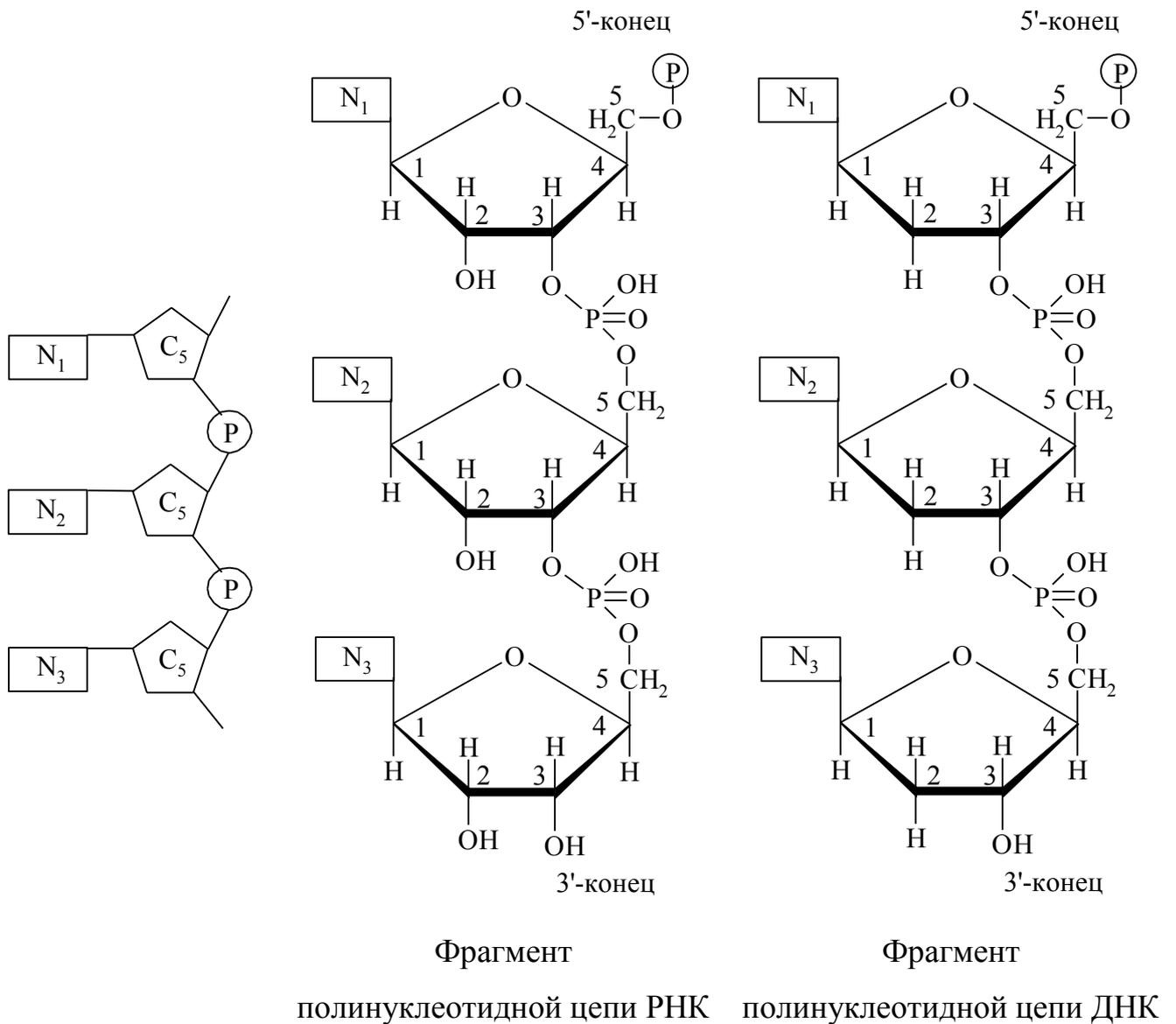
Смысл правил Чаргаффа для ДНК стал понятным после установления её пространственной структуры.

Анализ РНК показал, что на них правила Чаргаффа не распространяются. Однако различия в содержании аденина и урацила, а также гуанина и цитозина для большинства РНК невелики, следовательно, тенденция к выполнению указанных правил всё же наблюдается. Этот факт объясняется особенностями макроструктуры РНК.

Характерными структурными элементами некоторых РНК являются минорные основания. Соответствующие им нуклеотидные остатки обычно входят в состав транспортных и некоторых других РНК в очень небольших количествах, поэтому определение полного нуклеотидного состава таких РНК представляет собой иногда весьма сложную задачу.

## Структура нуклеиновых кислот

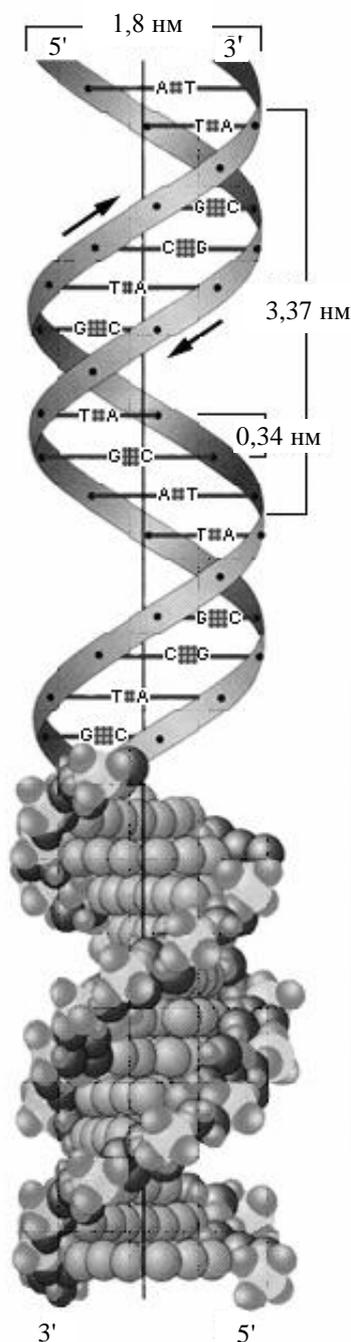
Ответ на вопрос, как соединяются между собой нуклеотиды, был получен после проведения многих опытов по гидролизу нуклеиновых кислот и анализу продуктов расщепления. Учёные пришли к выводу, что мононуклеотиды связаны в цепь за счёт фосфатной группы. Она соединяет гидроксильные группы углеводов двух соседних нуклеотидов. Было убедительно доказано, что межнуклеотидная фосфорнодиэфирная связь соединяет пентозы в положении 3'-5'. Полинуклеотидную цепь можно рассматривать как *первичную структуру* нуклеиновых кислот. Схематически фрагмент полинуклеотидной цепи выглядит так:



Полинуклеотидная цепь полярна: тот её конец, где 3'-С рибозы не связан с фосфорным остатком, называется 3'-конец, противоположный – 5'-конец. Что касается *вторичной структуры*, то под этим уровнем организации можно подразумевать спираль. Характер и степень спирализации полинуклеотидной цепи различны для ДНК и РНК.

В ДНК спирализованная полинуклеотидная цепь – лишь часть целой молекулы, поэтому её характеристика уместна при рассмотрении *третичной*, или *макромолекулярной структуры ДНК*.

### Макромолекулярная структура ДНК



### Рис. 12.1. Модель ДНК

В 1953 г. Уотсон и Крик, опираясь на известные данные о конформации нуклеозидных остатков, о характере межнуклеотидной связи в ДНК и закономерности нуклеотидного состава ДНК (правила Чаргаффа), предложили модель молекулы ДНК. Согласно их модели, молекула ДНК представляет собой правильную спираль, образованную двумя полидезоксирибонуклеотидными цепями, закрученными относительно друг друга и вокруг общей оси (рис. 12.1.). Диаметр спирали практически постоянен вдоль всей её длины и равен 1,8 нм (18 А).

Длина витка спирали, который соответствует её периоду идентичности, составляет 3,37 нм (33,7 А). На один виток спирали приходится 10 остатков оснований в одной цепи. Расстояние между плоскостями оснований равно, таким образом, примерно 0,34 нм (3,4 А). Плоскости остатков оснований перпендикулярны длинной оси спирали. Плоскости углеводных остатков несколько отклоняются от этой оси (первоначально Уотсон и Крик предположили, что они параллельны ей).

Из рисунка видно, что углеводофосфатная цепь молекулы обращена наружу. Спираль закручена таким образом, что на её поверхности можно выделить две различные по размерам бороздки (их часто называют также желобками) – большую, шириной примерно 2,2 нм (22 А), и малую - шириной около 1,2 нм (12 А). Спираль – правовращающая. Полидезоксирибонуклеотидные цепи в ней антипараллельны: это означает, что если мы будем двигаться вдоль длинной оси спирали от одного её конца к другому, то в одной цепи мы будем проходить фосфодиэфирные связи в направлении 3'→5', а в другой – в направлении 5'→3'. Иными словами, на каждом из концов линейной молекулы ДНК расположены 5'-конец одной и 3'-конец другой цепи. Антипараллельные цепи закручены так, что двойная спираль не может быть разделена без раскручивания. Такое закручивание называется *плектонемическим*.

Для наглядности макромолекулярную структуру ДНК можно сравнить с винтовой лестницей, ступени которой образованы парами азотистых оснований, а перила – углеводно-фосфатными цепями. При этом сочетания азотистых оснований в пары – неслучайно: расстояние между "перилами" таково, что два пурино-

вых основания между ними не поместились бы, а два пиримидиновых основания – малы. В самом деле, остов молекулы ДНК представляют собой пары: пурин – пиримидин (в соответствии с *первым* правилом Чаргаффа). Согласно *второму* правилу Чаргаффа, аденин должен стоять в паре с тиминном (А – Т), а гуанин – с цитозином. Такие пары азотистых оснований называются *комплементарными* (от лат. *complementum* – дополнение), а принцип построения и самоудвоения ДНК – принципом комплементарности.

*Третье* правило Чаргаффа раскрывает характер химической связи в парах комплементарных азотистых оснований: между аминогруппами и кетогруппами ( $-\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) и между N и NH образуются водородные связи.

Фрагмент молекулы ДНК с участием четырёх моновуклеотидов представлен на рисунке 12.2.

### **Макромолекулярная структура рибонуклеиновых кислот**

Она зависит от того, какой функциональный тип они представляют: рибосомную (рРНК), транспортную (тРНК), информационную или матричную (иРНК или мРНК). Все РНК – одноцепочные.

**Рибосомные РНК** образуют вместе с белками рибосомы-органойды, где происходит биосинтез белка. Предполагается, что р-РНК выполняет роль молекулярного каркаса, на котором крепятся участники сборки белка. Детали структуры р-РНК трудно определить, т.к. отделение её от белка сопровождается нарушением структуры. Известно лишь, что степень спирализации молекул р-РНК находится в пределах 70-80%. На долю р-РНК приходится 85-90% всех клеточных РНК.

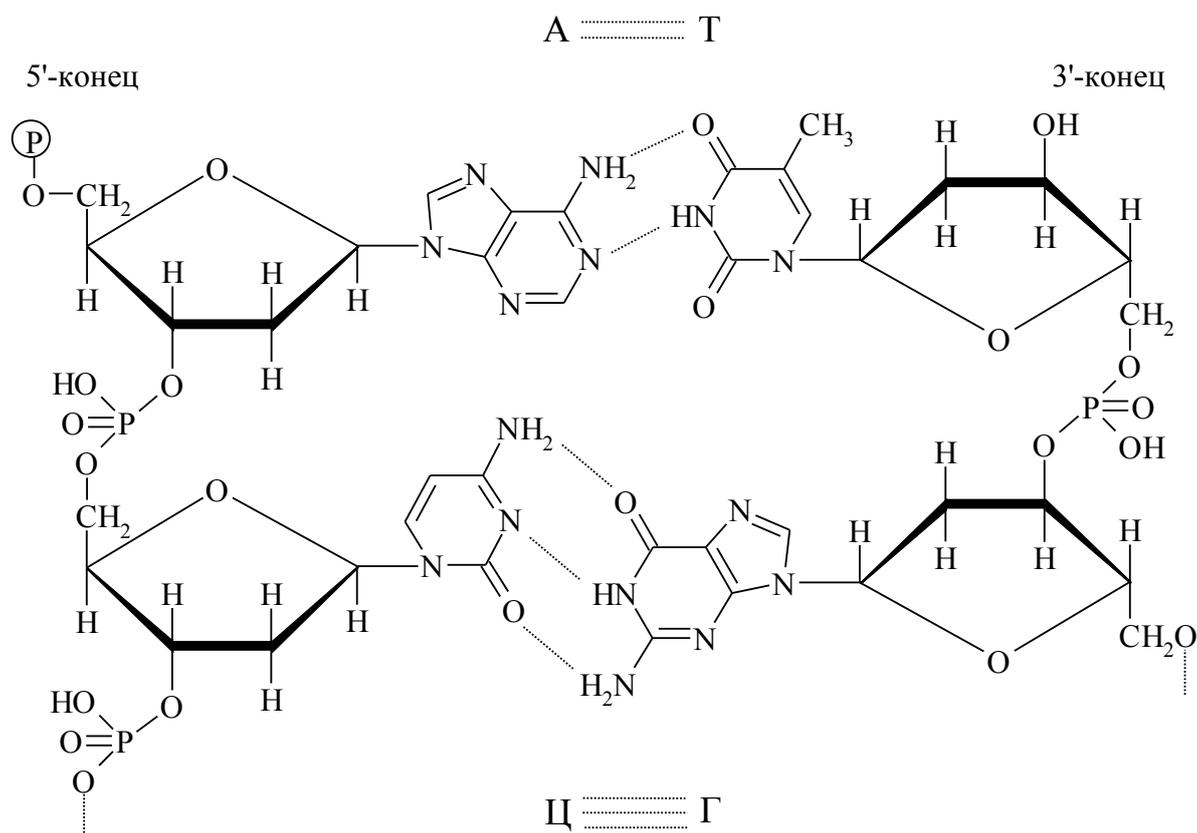


Рис. 12.2. Фрагмент молекулы ДНК

**Транспортные РНК** низкомолекулярные, специфичные по отношению к аминокислотам и ферментам, соединяющим их с аминокислотами. В плоскостном изображении вторичная структура тРНК имеет вид клеверного листа; линейные участки представляют собой двойные спирали, а петли образуются вследствие наличия в цепи минорных азотистых оснований, которые не спариваются. Главные функциональные участки: *антикодон* (специфический триплет нуклеотидов, комплементарный кодону иРНК и способный с ним связываться); акцепторный участок (А-Ц-Ц), связывающий аминокислоту. тРНК свернута в компактную клинообразную *третичную* структуру. Как и в ДНК, большинство оснований находится внутри молекулы, за исключением антикодона, который "открыт" для взаимодействия с иРНК. На долю рРНК приходится до 15% клеточных РНК.

**Матричные РНК.** Структура иРНК сильно меняется при её "созревании" в ядре и транспорте в цитоплазму. По той причине, что иРНК считывается на рибосоме кодон за кодоном, она не должна складываться в стабильную вторичную структуру и остаётся в виде линейной цепи.

## Биологические функции нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты называют веществами наследственности, т.к. они осуществляют хранение и реализацию наследственной информации:

- ДНК – хранитель информации: последовательность мононуклеотидов в ДНК – это и есть генетический код. Кодирование заключается в том, что комбинация из 3-х нуклеотидов (триплет) соответствует одной аминокислоте. Двойная спиральная структура ДНК позволяет:
  - а) копировать одну цепь, "списывая" тем самым информацию путём образования РНК, комплементарных этой цепи;
  - б) копировать обе цепи при делении клетки, т.е. создавать новую ДНК и передавать тем самым материальную основу генетической информации дочерним клеткам;
- рРНК – материальная структурная основа для биосинтеза белка в рибосомах;
- иРНК – посредник между ДНК и белками, матрица для синтеза белка, т.е. обеспечивает реализацию наследственной информации;
- тРНК – переносчик аминокислот и "переводчик" генетического кода с "языка нуклеотидов на язык аминокислот". Безошибочная передача и реализация наследственной информации осуществляется путём точного узнавания на нескольких этапах:
  - а) при синтезе мРНК на ДНК (транскрипции);
  - б) при специфическом связывании тРНК с аминокислотами;
  - в) при узнавании и связывании антикодонов тРНК, доставивших аминокислоты в рибосомы, с кодонами иРНК, которым эти аминокислоты соответствуют.

## ГЛОССАРИЙ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ И ПОНЯТИЙ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Сокращения: т.кип. - *температура кипения*, т.пл. - *температура плавления*.

### А

**Абсорбция** - поглощение одного вещества другим, не ограничивающееся поверхностным слоем, а происходящее во всем объеме сорбента.

**Агар** (агар-агар) - полисахарид, содержащийся в красных морских водорослях. Растворим в горячей воде, при охлаждении растворов образует гель (плотный студень).

**Адгезия** - сцепление поверхностей разнородных тел; это явление используется при склеивании, образовании поверхностных пленок и нанесении покрытий.

**Адсорбция** - поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого адсорбента (поглотителя) или поверхностью жидкости.

**Азотная кислота**  $\text{HNO}_3$  - бесцветная жидкость с резким запахом, неограниченно растворимая в воде. Т. кип.  $82,6^\circ\text{C}$ . Сильная кислота, вызывает глубокие ожоги и требует осторожности в обращении. Образует соли - нитраты.

**Аквакомплексы** - комплексные соединения, где лигандом служит вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Активированный уголь** - уголь с развитой пористой структурой. Хорошо поглощает органические вещества из воздуха и водных растворов. Воду и аммиак поглощает слабо. Распространенный адсорбент.

**Акцептор** - агент, принимающий что-либо. В образовании химической связи – атом, принимающий неподелённую электронную пару.

**Алебастр** (полугидрат сульфата кальция)  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - белый порошок, получается при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При смешивании с водой вновь превращается в гипс и затвердевает.

**Алкалоиды** - сложные органические вещества с азотсодержащими циклическими молекулами, главным образом растительного происхождения, обладают биологической активностью; применяются в медицине и сельском хозяйстве.

**Алканы** - предельные углеводороды состава  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

**Аллотропия** - способность некоторых химических элементов образовывать несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Образующиеся вещества называются *аллотропными видоизменениями* или *модификациями*.

**Алмаз** - одна из кристаллических модификаций углерода.

**Альфа-частица** - ядро атома гелия, продукт радиоактивного распада.

**Амальгамы** - жидкие сплавы металлов с ртутью.

**Аминокислоты** - органические вещества, в молекулах которых имеются карбоксильные группы  $-\text{COOH}$  и аминогруппы  $-\text{NH}_2$ . Входят в состав белков.

**Амины органические** - продукт замещения атомов водорода в молекуле аммиака  $\text{NH}_3$  на органические радикалы (метилловый  $-\text{CH}_3$ , этиловый  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и т.п.).

**Аммиак**  $\text{NH}_3$  - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде, образует гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Аммониевые основания** - органические соединения, катионы которых являются продуктами замещения одного или нескольких атомов водорода в катионе аммония  $\text{NH}_4^+$  на органические радикалы (метилловый  $-\text{CH}_3$ , этиловый  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и т.п.).

**Амфолиты** - электролиты, образующие при диссоциации одновременно катионы водорода ( $\text{H}^+$ ) и гидроксидионы ( $\text{OH}^-$ ). Проявляют свойства кислот и оснований.

**Амфотерность** - способность электролитов проявлять свойства и кислот (доноров  $\text{H}^+$ ), и оснований (доноров  $\text{OH}^-$ ).

**Амфотерные гидроксиды** - гидроксиды, обладающие свойствами и оснований, и кислот.

**Амфотерные оксиды** - оксиды, обладающие свойствами и основных, и кислотных оксидов.

**Анион** - отрицательно заряженный ион.

**Анионгалогенаты** - комплексные соединения, анионы которых состоят только из атомов галогенов.

**Аниониты** - синтетические полимеры, способные обменивать свои анионы на анионы среды. Применяются для химической очистки воды и др.

**Антоцианы** - сложные органические вещества, красные, фиолетовые и синие пигменты растений, определяют окраску многих цветов и плодов.

**Арабиноза**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  - углевод, моносахарид, бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Входит в состав вишневого клея, свеклы, сока алоэ.

**Арахидоновая кислота**  $C_{19}H_{31}COOH$  - ненасыщенная карбоновая кислота с четырьмя двойными связями в молекуле, бесцветная жидкость; т.кип. 160-165°C. Входит в состав растительных жиров.

**Ароматические углеводороды** - органические соединения, молекулы которых включают циклические фрагменты с системой сопряженных связей.

**Аскорбиновая кислота (витамин С)** - органическое вещество сложного строения - бесцветные кристаллы, чувствительные к нагреванию. Участвует в окислительно-восстановительных процессах живого организма.

**Атом** - наименьшая, химически неделимая электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

**Атомные орбитали** - области максимальной вероятности нахождения электрона в атоме.

**Ацетальдегид (уксусный альдегид)**  $CH_3CHO$  - летучая бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо растворимая в воде. Т. кип. 21°C.

**Ацетаты** - соли уксусной кислоты.

**Ацетилен** - непредельный углеводород  $C_2H_2$ , имеет в молекуле тройную связь.

**Ацетилцеллюлоза** - продукт переработки целлюлозы при получении пластмасс, киноплёнки и ацетатного волокна.

**Ацетон**  $(CH_3)_2CO$  - бесцветная летучая и огнеопасная жидкость, т.кип. 56°C, неограниченно растворимая в воде. Органический растворитель.

**Аэрозоль** - дисперсная система, в которой дисперсионная среда – газ, а дисперсная фаза – жидкость.

## Б

**Белки** - биополимеры, состоящие из остатков аминокислот. Играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности.

**Белый фосфор** - одна из модификаций фосфора, имеет молекулу состава  $P_4$ .

**Бензин** - смесь легких углеводородов; получается при нефтепереработке, т.кип. от 30 до 200°C. Горючее и органический растворитель.

**Бензол**  $C_6H_6$  - ароматический углеводород. Т. кип. 80°C. Горюч, ядовит.

**Бертоллиды** - вещества, которые в химически чистом состоянии могут иметь переменный состав, в отличие от дальтонилов (см. Дальтониловы).

**Бета-частица** - электрон как продукт радиоактивного распада.

**Бетаин (триметилглицин)**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  - органическое вещество, хорошо растворимое в воде, содержится в растениях (например, в свекле).

**Борная кислота**  $\text{B}(\text{OH})_3$  - бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, слабая кислота.

**Бутадиен** - непредельный углеводород состава  $\text{C}_4\text{H}_6$  с двумя двойными связями в молекуле.

**Буферные системы** - смеси слабых кислот с солями тех же кислот от сильных оснований (или слабых оснований с солями тех же оснований от сильных кислот), поддерживающие практически постоянное значение рН за счет сложных кислотно-основных равновесий.

## В

**Вазелин** - светло-желтое или бесцветное жироподобное вещество, смесь тяжелых углеводородов. Получается растворением парафина или церезина в тяжелых нефтяных маслах.

**Валентность** - число химических связей, которыми данный атом соединён с другими (определяется числом неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне).

**Взвесь** - грубо дисперсная система, в которой дисперсионная среда – жидкость, а дисперсная фаза – твёрдая (в суспензиях) или жидкая (в эмульсиях).

**Витамины** - биологически активные вещества сложного строения, жизненно необходимые организму.

**Внешняя сфера комплексного соединения** - противоионы, которые слабо связаны с внутренней сферой данного соединения; в формуле их располагают вне квадратных скобок.

**Внутренняя сфера комплексного соединения** - та его часть, которая содержит химические частицы, прочно связанные между собой ковалентными связями, и отделяется от остальной части формулы квадратными скобками.

**Водородная связь** - один из типов межмолекулярного взаимодействия, объединяющего молекулы.

**Водородный показатель рН** - логарифмическая единица измерения кислотности среды;  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ , или точнее  $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

**Воск** - жироподобное аморфное вещество растительного происхождения, смесь сложных эфиров жирных кислот. Плавится в интервале 40-90°C.

**Восстановитель** - вещество - участник окислительно-восстановительного процесса, отдает электроны и при этом окисляется.

**Вулканизация** - нагревание натуральных или синтетических каучуков с серой, которая как бы сшивает молекулы каучука, превращая их в резину.

## Г

**Галактоза**  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  - углевод, моносахарид, бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде.

**Гальванопластика** - отрасль электрохимии; получение точных металлических копий с различных предметов.

**Гальваностегия** - отрасль электрохимии; нанесение на поверхность металлов путём электролиза покрытия из другого металла, устойчивого к коррозии.

**Гель** - полужидкая (студенистая) среднedisперсная коллоидная система.

**Гетероауксин** (3-индолилуксусная кислота)  $C_6H_4C_2H(NH)CH_2COOH$  - бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, темнеет на свету. Стимулятор роста растений.

**Гетерогенный процесс** - процесс, протекающий в системе, имеющей границы раздела между фазами.

**Гибридизация атомных орбиталей** - одна из моделей образования химической связи, включающая представление об "усреднении" энергии и геометрических характеристик исходных орбиталей центрального атома частицы.

**Гидрат аммиака**  $NH_3 \cdot H_2O$  - продукт взаимодействия аммиака с водой, слабое основание.

**Гидратация** - химическое взаимодействие (соединение) растворённого вещества с водой, приводящее к образованию гидратированных молекул или ионов.

**Гидрирование** (гидрогенизация) - присоединение водорода к веществу.

**Гидрокарбонат натрия** (питьевая сода, пищевая сода)  $NaHCO_3$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Вследствие гидролиза даёт слабощелочную реакцию раствора.

**Гидроксид алюминия**  $Al(OH)_3$  - белый порошок, нерастворимый в воде, при прокаливании превращается в оксид алюминия.

**Гидроксид калия** KOH - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде с сильным разогреванием, сильная щелочь. Вызывает химические ожоги, особенно опасные для глаз.

**Гидроксид кальция** (гашеная известь) Ca(OH)<sub>2</sub> - белый порошок, малорастворимый в воде. Получается взаимодействием с водой ("гашением") оксида кальция. Обладает щелочными свойствами. Едкое вещество.

**Гидроксид натрия** (едкий натр) NaOH - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде с сильным разогреванием, сильная щелочь. Вызывает химические ожоги, особенно опасные для глаз.

**Гидроксид цинка** Zn(OH)<sub>2</sub> - вещество белого цвета, нерастворимое в воде. При 250°C превращается в оксид цинка ZnO.

**Гидрокомплексы** - комплексные соединения, где лигандом служит гидроксид-ион OH<sup>-</sup>.

**Гидролиз** - разрыв химической связи с участием воды. Гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

**Гидрометаллургия** - способы получения металлов из растворов их солей, при этом металл, входящий в состав руды, сначала переводят в раствор.

**Гидроперит** (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - бесцветное кристаллическое вещество, комплексное соединение пероксида водорода с карбамидом.

**Гипс** (дигидрат сульфата натрия) CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - бесцветное мелкокристаллическое вещество, малорастворимое в воде. При прокаливании частично теряет воду и превращается в алебастр.

**Гликоген** - полисахарид сложного состава, полимер глюкозы; основной углевод, откладывающийся в запас в организме человека и животных. Образуется в печени.

**Гликозиды** - продукты взаимодействия углеводов - моносахаридов со спиртами, аминами и фенолами. Участвуют в процессах переноса веществ в живых организмах, особенно в растениях.

**Глицерин** CH(OH)(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> - бесцветная вязкая жидкость, неограниченно растворимая в воде и поглощающая влагу из воздуха, трехатомный спирт. Входит в состав липидов в виде триглицеридов (эфиров глицерина с органическими кислотами) или фосфатидов.

**Глюкоза** (виноградный сахар)  $C_6H_{12}O_6$  - углевод, моносахарид, бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, т. пл. 146 °С. Содержится в соке всех растений и в крови человека и животных.

**Глюконат кальция** (моногидрат)  $Ca[CH_2OH(CHON)_4COO]_2 \cdot H_2O$  - белый кристаллический порошок, малорастворимый в холодной воде, практически нерастворимый в этиловом спирте.

**Глюконовая** (сахарная) **кислота**  $CH_2(OH)(CHON)_4COOH$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, получается при окислении глюкозы. Образует соли - глюконаты.

**Гомогенный процесс** - процесс, протекающий в гомогенной (однородной) системе, не имеющей границ раздела.

**Гомологи** - органические соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу  $CH_2$ . Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют *гомологический ряд*. Группы  $CH_2$  называются *гомологической разностью*.

**Графит** - одна из модификаций углерода.

**Гравиметрия (весовой анализ)** - метод, в котором основная стадия определения – взвешивание. Применяется для определения состава вещества или его компонента.

**Гуминовые кислоты** - сложная смесь природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших частей растений. В сухом виде имеют темно-бурый цвет и состоят из высокомолекулярных производных ароматических кислот.

## Д

**Дальтони́ды** – химически чистые соединения, имеющие постоянный качественный и количественный состав, независимо от способа их получения и местонахождения (закон постоянства состава).

**Дегидратация** - потеря воды.

**Дегидрогенизация** - отнятие (потеря) водорода.

**Декстрин** - продукт частичного расщепления крахмала.

**Денатурация** - разрушение связей, обуславливающих вторичную и третичную структуру белка.

**Джоуль (Дж)** - основная единица измерения количества энергии и работы в системе СИ, равная работе, производимой неизменной силой в 1 ньютон при перемещении точки ее приложения на 1 м.  $1\text{Дж} = 10^7 \text{Эрг} = 0,2388 \text{ кал} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{эВ}$ .

**Диализ** - способ разделения растворённых веществ, основанный на том, что одно из них не диффундирует через полупроницаемую мембрану.

**Диоксид азота**  $\text{NO}_2$  - бурый газ, при взаимодействии с водой дает азотную кислоту и монооксид азота  $\text{NO}$ . Токсичен.

**Диоксид кремния** (кремнезем)  $\text{SiO}_2$  - белый порошок или прозрачные кристаллы, т. пл.  $1500\text{-}1705^\circ\text{C}$ , при охлаждении затвердевает в стеклообразную массу (кварцевое стекло). Не взаимодействует с водой и кислотами, кроме плавиковой (фтороводородной). В природе встречается в виде кварца, горного хрусталя, мориона (черного кварца), кварцевого песка. Используется как абразивный материал (диатомит, инфузорная земля, трепел).

**Диоксид серы** (сернистый газ)  $\text{SO}_2$  - бесцветный газ с резким удушливым запахом. Растворяется в воде, образуя сернистую кислоту.

**Диоксид титана**  $\text{TiO}_2$  - белый порошок, нерастворимый в воде. Пигмент и абразивное вещество.

**Диоксид углерода** (углекислый газ)  $\text{CO}_2$  - бесцветный газ, затвердевает при обычном давлении при  $-78^\circ\text{C}$ , образуя "сухой лед". Относительно хорошо растворим в воде, образует слабую угольную кислоту.

**Диоксины** - бесцветные кристаллические вещества сложного строения; т. пл.  $320\text{-}325^\circ\text{C}$ , сильнейшие яды.

**Дисмутация (диспропорционирование)** - окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы одного и того же элемента и повышают, и понижают свою степень окисления.

**Диссоциация электролитическая** - распад электролитов на ионы при их растворении в воде.

**Диполь** - полярная молекула. Этим термином обозначают любую электронейтральную систему, состоящую из положительных и отрицательных зарядов, распределённых так, что их электрические центры не совпадают.

**Дисперсные системы** - смеси, в которых относительно мелкоизмельченные частицы одного вещества равномерно распределены между частицами другого.

**Дихлофос (дихлорофос)**  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}=\text{CCl}_2$  - вязкая жидкость, растворимая в воде и органических растворителях. Ядохимикат.

**Диэлектрическая проницаемость** - величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме. Высокой диэлектрической проницаемостью обладает вода (81 при 20°C), поэтому является хорошим растворителем.

**Диэтиловый эфир** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O - летучая бесцветная огнеопасная жидкость с характерным запахом, малорастворимая в воде, т. кип. 34,5°C. Органический растворитель.

**Донор** - агент, отдающий что-либо. В образовании химической связи – атом, предоставляющий неподелённую электронную пару (см. Акцептор).

**Дуралюмин, "дюраль", "дюралюминий"** - сплав алюминия, магния и меди.

## Ж

**Желатин** - студенистое клейкое белковое вещество, образующееся при вываривании костей. В сухом виде - прозрачные пластинки или листочки.

**Железный купорос** (гептагидрат сульфата железа) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - зеленоватые кристаллы, растворимые в воде. На воздухе постепенно окисляется.

**Жемчуг** - округлые образования арагонита, минерала состава CaCO<sub>3</sub>.

**Жидкие кристаллы** - жидкости с упорядоченной структурой, обладающие анизотропией свойств, в частности, оптических.

**Жирные кислоты** - карбоновые кислоты, содержащие относительно длинную углеводородную цепь.

**Жиры** - триглицериды (эфиры глицерина и жирных кислот).

## З

**Золь** - дисперсная коллоидная система (высокодисперсная, двухфазная). Коагуляция золь приводит к образованию студенистой массы (см. Гель).

## И

**Известняк, мел** - природный карбонат кальция CaCO<sub>3</sub>.

**Изомерия** - явление существования изомеров – соединений одинакового количественного состава, но разных свойств из-за различий в строении молекул.

**Изомеры** - вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул и разные свойства.

**Изотопы** - разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами.

**Ингибиторы** - замедлители химических реакций.

**Индикаторы** - вещества, меняющие цвет в зависимости от кислотности среды.

**Иод** I<sub>2</sub> - фиолетово-черные кристаллы с резким запахом, малорастворимые в воде, растворимые в органических растворителях. Легко возгоняется.

**Иодоводород** HI - бесцветный газ с едким запахом, при растворении в воде дает сильную иодоводородную кислоту.

**Ионное произведение воды**  $K_B$  - количественная характеристика равновесия автопротолиза (диссоциации) воды, при 25°C  $K_B = 1 \cdot 10^{-14}$ .

## К

**Казеин** - порошок белого или светло-желтого цвета, важнейший белок молока. Получается при переработке творога.

**Калория** (кал) - внесистемная единица количества энергии и теплоты. 1 кал = 4,184 Дж.

**Камфора** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O - бесцветные кристаллы с характерным запахом. Т. пл. 179°C, легко возгоняется при нагревании. Растворяется в органических растворителях, в воде малорастворима.

**Канифоль** - стеклообразное вещество желтого цвета, т.пл.100-140°C, состоит из смоляных кислот - органических веществ циклического строения. Растворима в органических растворителях и уксусной кислоте, нерастворима в воде.

**Капрон** (перлон, силон, поликапроамид) - полимер ε-амино-капроновой кислоты состава [HN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO]<sub>n</sub>, синтетическое волокно, получают путём *поликонденсации*; связь между мономерами – кислотоамидная (пептидная). Выдерживает нагрев не выше 210°C.

**Карбамид** (мочевина) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; т. пл. 132,7°C. Продукт белкового обмена в организме человека и животных, выводится с мочой.

**Карбонат кальция** (мел, известняк, мрамор) CaCO<sub>3</sub> - белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде, разлагается при нагревании до 900°C.

**Карбонат натрия** (декагидрат, кристаллическая сода) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, т.пл.32,5°C. При 100°C теряет во-

ду, превращаясь в кальцинированную соду - безводный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В водных растворах создает щелочную среду за счет гидролиза.

**Карбоновые кислоты** - органические соединения, содержащие в молекуле одну (одноосновные) или несколько групп  $-\text{COOH}$ . Примером одноосновной карбоновой кислоты является уксусная кислота, а многоосновных - адипиновая, лимонная и др.

**Каротин**  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$  - органическое соединение сложного строения, ненасыщенный углеводород; кристаллическое вещество темно-красного или желтого цвета (т.пл. 178 или 187°C). Синтезируется растениями при поглощении света, в человеческом организме переходит в витамин А - ретинол.

**Касторовое** (клевещинное, рициновое) **масло** - бесцветная вязкая жидкость, содержащая до 80% глицеридов непредельной рицинолевой кислоты.

**Катализатор** - вещество, которое не расходуется в химической реакции, но ускоряет ее протекание.

**Катион** - положительно заряженный ион.

**Катиониты** (ионообменные смолы) - синтетические полимеры, способные обменивать свои катионы на катионы среды.

**Каучук** - высокомолекулярный непредельный углеводород состава  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , где  $n$  составляет от 1 до 3 тыс, полимер изопрена. Синтетические каучуки – продукты искусственной *полимеризации* изопрена или бутадиена (дивиниловый каучук).

**Квантовые числа** - главное  $n$ , орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$  характеризуют заданную атомную орбиталь; значение  $n$  определяет энергию орбитали и ее размеры, значение  $l$  - геометрию орбитали, значение  $m_l$  - ориентацию орбитали в пространстве.

**Кварц, горный хрусталь** - минерал, диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ .

**Кератин** - волокнистый белок, основа рогового слоя кожи, ногтей, волос.

**Керосин** - смесь углеводородов, получается при нефтепереработке, т.кип. 150-300°C. Топливо и органический растворитель.

**Кислота** - в протонной теории частица (молекула или ион) вещества, которая способна отдавать протон в реакции протолиза. При этом в воде появляются катионы оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которые создают кислую среду.

**Кислотные оксиды** - оксиды неметаллов, при взаимодействии с водой дают кислородные кислоты.

**Клетчатка**, см. Целлюлоза.

**Коагуляция** (от лат. coagulatio - свёртывание, сгущение) - слипание коллоидных частиц при их столкновении в процессах броуновского движения, перемешивания или направленного перемещения в силовом (например, электрическом) поле.

**Коацервация** (от лат. coacervatio - накопление) - формирование в растворах высокомолекулярных соединений капель, обогащённых растворённым веществом. Обычно происходит в водных растворах белков и полисахаридов при добавлении электролитов и некоторых органических соединений

**Коллаген** - волокнистый белок, основа соединительной ткани и кожи животных и человека.

**Коллоидные растворы** - дисперсные системы, в которых диаметр частиц дисперсной фазы составляет  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  см.

**Колориметрия** - метод анализа, основанный на определении концентрации вещества по интенсивности окраски.

**Комплексные (координационные) соединения** - сложные частицы, образованные из реально существующих более простых.

**Комплексообразователь** - центральная частица, которая располагает вокруг себя (координирует) ионы или молекулы внутренней сферы комплекса. Комплексообразователь характеризуется координационным числом (КЧ).

**Кондуктометрия** – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Применяют для определения концентрации растворов солей, кислот, оснований, контроля состава некоторых промышленных растворов.

**Константа кислотности  $K_K$**  - константа равновесия протолитической реакции с участием растворенного вещества-кислоты.

**Константа основности  $K_O$**  - константа равновесия протолитической реакции с участием растворенного вещества-основания.

**Константа химического равновесия** - количественная характеристика равновесного состояния конкретной химической системы.

**Коралл** - скелетная постройка колонии коралловых полипов, состоит из минерала арагонита - карбоната кальция  $CaCO_3$ .

**Коррозия металлов** - разрушение их в неблагоприятных условиях под действием кислорода, влаги и других окислителей.

**Коэффициент растворимости** - число весовых частей безводного вещества, насыщающих при данных условиях 100 весовых частей растворителя.

**Коэффициент распределения** - константа, показывающая отношение концентраций вещества в двух несмешивающихся жидкостях. Согласно закону распределения, вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной температуре остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества.

**Крахмал**  $[C_6H_{10}O_5]_n$  - белый аморфный порошок, поглощает влагу из воздуха, полисахарид. При длительном контакте с водой разбухает, превращается в клейстер, при нагревании образует декстрин. Содержится в картофеле, муке, крупах.

**Крекинг** - расщепление  $=C-C=$  связей углеводородов; крекинг углеводородов нефти, проводят с целью повышения выхода бензина. Способом термического крекинга ( $t = 450-550^\circ C$ ,  $P = 2-7$  МПа) получают автомобильный бензин; способом каталитического крекинга получают авиационный бензин.

**Криоскопия** - метод определения молекулярного веса растворённого вещества по понижению точки замерзания растворителя.

**Кристаллическая решетка** - упорядоченное пространственное расположение атомов или ионов в кристалле. Точки кристаллической решетки, где находятся эти атомы или ионы, называются узлами кристаллической решетки.

**Ксантофил** - природный пигмент желто-оранжевого цвета, окисленное производное каротина.

**Кулонометрия** – электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, расходуемого на электролитическое окисление или восстановление.

## Л

**Лакмус** - природное органическое вещество, кислотно-основный индикатор (синий в щелочной и красный в кислой среде).

**Лактат натрия**  $CH_3CH(OH)COONa$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, поглощает влагу из воздуха. Соль молочной кислоты.

**Лактоза** (молочный сахар)  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Содержится в молоке (4-6%), выделяется при сгущении сыворожки в виде мелких рассыпчатых кристаллов с очень слабым сладким вкусом.

**Латунь** - сплав цинка и меди.

**Лиганды** - частицы (молекулы, катионы или анионы), которые располагаются во внутренней сфере комплекса вокруг комплексообразователя.

**Лизоцим** - белок, фермент, создающий антибактериальный барьер организма при контакте с внешней средой. Входит в состав слез и слюны.

**Лимонная кислота**  $\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и этиловом спирте, т. пл.  $153^\circ\text{C}$ . Образует соли - цитраты. Содержится в лимонах и других плодах.

**Линолевая кислота**  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$  - бесцветная жидкость, затвердевающая при  $-11^\circ\text{C}$ , непредельная органическая кислота с двумя двойными связями в молекуле. Содержится в растительных жирах.

**Липиды** – группа веществ различного химического строения, сходных по физическому свойству – гидрофобности (нерастворимости в воде. В группе липидов принято различать жиры и жироподобные вещества (липоиды)

## М

**Мальтоза** (солодовый сахар)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  - углевод, дисахарид, содержится в проросших зернах злаков, образуется при расщеплении крахмала и гликогена.

**Масляная кислота**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  - бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип.  $163^\circ\text{C}$ .

**Медный купорос** (пентагидрат сульфата меди)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - кристаллы голубого цвета, хорошо растворимые в воде. На воздухе выветриваются, покрываясь белым налетом безводного сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ .

**Меланины** - пигменты коричневого и черного цвета, окрашивающие волосы и кожу человека и животных.

**Ментол**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$  - бесцветные кристаллы с запахом мяты, нерастворимые в воде, т. пл.  $43^\circ\text{C}$ .

**Меркаптаны** (тиоспирты) - органические соединения, содержащие группу SH, например, метилмеркаптан  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Обладают отвратительным запахом.

**Металлотермия** - восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными.

**Метан** - простейший предельный углеводород состава  $\text{CH}_4$ , газ.

**Метиленовый синий** - кристаллы с бронзовым блеском, растворимые в воде, сложное органическое вещество. Краситель и антисептик.

**Метиловый спирт** (метанол, древесный спирт)  $\text{CH}_3\text{OH}$  - бесцветная легколетучая жидкость, неограниченно растворимая в воде; т.кип.  $64,5^\circ\text{C}$ . Ядовит. Смертельная доза для человека 30 г, а 5 г вызывают тяжелое отравление с полной потерей зрения.

**Метилоранж, метиловый оранжевый** - кислотно-основный индикатор.

**Молекула** – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

**Молочная кислота**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  - бесцветные кристаллы, растворимые в воде; т.пл.  $25^\circ\text{C}$ . Образуется при брожении лактозы и других углеводов.

**Молочный сахар**; см. Лактоза.

**Мономер** - элементарное звено или структурная единица полимера; исходное вещество, вступающее в реакцию полимеризации (см. Полимер).

**Моноксид углерода** (угарный газ)  $\text{CO}$  - газ без цвета и запаха, сильный яд. Образуется при неполном сгорании органических веществ.

**Мочевина** см. Карбамид.

**Муравьиная кислота**  $\text{HCOOH}$  - бесцветная жидкость с резким запахом, неограниченно растворимая в воде (т. кип.  $100,7^\circ\text{C}$ ), одна из самых сильных органических кислот. Содержится в выделениях насекомых, в крапиве, хвое. Образует соли - формиаты.

## Н

**Нафталин**  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  - бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом, нерастворимое в воде. Возгоняется при  $50^\circ\text{C}$ . Ядовит.

**Нашатырный спирт** - 5 - 10%-й водный раствор аммиака.

**Нейтрон ( $n^0$ )** - нуклон, элементарная частица с нулевым электрическим зарядом.

**Ненасыщенные (непредельные) жирные кислоты** - жирные кислоты, в молекулах которых имеется одна или несколько двойных связей.

**Необратимые реакции** - химические процессы, которые, в отличие от обратимых реакций, могут протекать только в прямом направлении.

**Нефть** - природная смесь углеводородов, полезное ископаемое.

**Нитроцеллюлоза** - полимер состава  $\sim\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3\sim$  - производное целлюлозы, основной компонент лаков, пленкообразующее вещество.

## О

**Обратимые химические реакции** - реакции, при которых происходит не только превращение реагентов в продукты реакции, но и обратный процесс перехода продуктов в реагенты.

**Озон**  $O_3$  - модификация кислорода, синий газ с резким запахом. Сильный окислитель. Ядовит. Образуется при электрическом разряде в атмосфере.

**Окислитель** - вещество-участник окислительно-восстановительного процесса, принимает электроны и при этом восстанавливается.

**Окислительно-восстановительные реакции** - реакции, связанные с передачей электронов от одних атомов к другим и изменением степени окисления этих атомов.

**Окислительно-восстановительный потенциал  $\varphi^\circ$**  - количественная характеристика способности вещества участвовать в окислительно-восстановительном процессе.

**Оксид алюминия** (корунд)  $Al_2O_3$  - тугоплавкий белый порошок, нерастворимый в воде.

**Оксид железа(III)** (мумия, крокус, железный сурик)  $Fe_2O_3$  - красно-коричневый порошок с т. пл.  $1562^\circ C$ .

**Оксид кальция** (негашеная известь)  $CaO$  - белый порошок, взаимодействует с водой с выделением тепла и образованием гидроксида кальция (гашеной извести).

**Оксид магния** (жженая магнезия)  $MgO$  - белый порошок, нерастворим в воде.

**Оксид хрома**  $Cr_2O_3$  - темно-зеленый тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде. Распространенный пигмент.

**Оксид цинка**  $ZnO$  - бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде. При нагревании до  $500^\circ C$  желтеет, при  $1725^\circ C$  возгоняется. Белый пигмент.

**Олеиновая кислота**  $C_{17}H_{33}COOH$  - бесцветная жидкость, малорастворимая в воде, без запаха и вкуса, затвердевает при  $13^\circ C$ . Ненасыщенная карбоновая кислота, содержится в растительных жирах в виде триглицерида.

**Омыление** - реакция гидролиза липидов с образованием мыл – солей жирных кислот.

**Ортофосфат (фосфат) кальция**  $Ca_3(PO_4)_2$  - бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах, т. пл.  $1670^\circ C$ . Содержится в зубной и костной тканях человека и животных.

**Ортофосфат магния**  $Mg_3(PO_4)_2$  - бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах, т. пл.  $1357^\circ C$ .

**Ортофосфат натрия** (тринатрийфосфат)  $Na_3PO_4$  - бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В водных растворах создают щелочную среду из-за гидролиза.

**Ортофосфорная кислота**  $H_3PO_4$  - бесцветное кристаллическое вещество, неограниченно растворимое в воде, т. пл.  $42^\circ C$ . Образует соли - ортофосфаты, гидроортофосфаты и дигидроортофосфаты.

**Оснóвные оксиды** - оксиды типичных металлов, которым отвечают оснóвные гидроксиды (основания).

**Основание** - в протонной теории частица (молекула, ион), способная принимать протон в реакции протолиза. При этом в воде появляются гидроксид-ионы  $OH^-$ , которые создают щелочную среду раствора.

## П

**Пальмитиновая кислота**  $C_{15}H_{31}COOH$  - бесцветное воскообразное вещество, т.пл.  $63^\circ C$ . Насыщенная жирная кислота. Входит в состав природных жиров в виде триглицерида.

**Парафин** - воскоподобное вещество, смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода от 18 до 35. Т. пл.  $40-65^\circ C$ .

**Пектины** - полисахариды сложного состава, содержатся в растениях, образуют студни.

**Пергидроль** - 30%-й водный раствор пероксида водорода.

**Перекристаллизация** - метод очистки веществ из примеси путём насыщения и охлаждения раствора: очищаемое вещество кристаллизуется и выпадает в осадок, примеси остаются в растворе.

**Перманганат калия**  $KMnO_4$  - темно-фиолетовые кристаллы, хорошо растворимые в воде, разлагаются при нагревании выше  $240^\circ C$ . Сильный окислитель.

**Пероксид (перекись) водорода**  $H_2O_2$  - бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде, т.кип.  $150^\circ C$  (с разложением). Сильный окислитель.

**Пировиноградная кислота**  $CH_3C(O)COOH$  - бесцветная жидкость с резким запахом, растворимая в воде, т. кип.  $165^\circ C$ . Важный промежуточный продукт обмена веществ и спиртового брожения углеводов.

**Пиromеталлургия** - способы получения металлов из руд с помощью реакций восстановления, проводимых при высоких температурах.

**Поваренная соль**, см. Хлорид натрия.

**Поликонденсация** - это процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, сопровождающийся выделением побочного вещества (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

**Полимер** - вещество с очень высокой молекулярной массой, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение (мономеров).

**Полимеризация** - это последовательное соединение одинаковых молекул мономеров в более крупные. В отличие от поликонденсации, не сопровождается выделением побочных продуктов.

**Полиметилметакрилат** (оргстекло) - полимер состава  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3] \cdot n$ . Твердое бесцветное прозрачное вещество, светостойкое и механически прочное.

**Полисахариды** - углеводы сложного строения (крахмал, целлюлоза и др.).

**Полистирол** - полимер стирола, состав  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot n$ . Стеклообразное вещество, растворимое в ацетоне.

**Полиэтилен** - полимер этилена. Полиэтилен с короткими цепями ( $n = 20$ ) – жидкость, с длиной цепи ( $n = 1,5-2$  тыс.) - твёрдый, гибкий пластический материал; полиэтилен с длиной цепи 5-6 тыс. звеньев – твёрдое вещество, из которого изготавливают литые изделия.

**Полярграфия** – электрохимический метод качественного и количественного определения ионов (вещества).

**Потенциометрия** - электрохимический метод количественного анализа и изучения кинетики химических процессов, основанный на измерении изменяющегося в результате химической реакции потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор.

**Пропан**  $\text{C}_3\text{H}_8$  - бесцветный горючий газ, углеводород.

**Пропиленгликоль**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  - вязкая жидкость без цвета и запаха, сладковатая на вкус, растворимая в воде, поглощает влагу из воздуха, т.кип.  $189^\circ\text{C}$ . Двухатомный спирт.

**Протолиз** - обменная реакция между веществами-протолитами с передачей протонов от кислоты к основанию.

**Протон ( $p^+$ )** - нуклон, элементарная частица, ядро атома водорода.

## Р

**Радиоактивность** - способность атомных ядер химических элементов к распаду с переходом одних изотопов химических элементов в другие, чаще всего сопровождается испусканием  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ -излучения.

**Радиометрический анализ** - метод определения качественного и количественного состава вещества, основанный на использовании радиоактивных изотопов, вводимых в реагенты или образующихся в анализируемом веществе под действием жёсткого облучения. Результаты радиометрического анализа получают по данным измерений радиоактивности продуктов реакции с помощью радиометрических приборов.

**Радиометрия** - совокупность методов измерений активности (числа распадов в единицу времени) нуклидов и радиоактивных источников. В широком смысле – методы измерения энергии любого излучения.

**Растворимость** - способность вещества растворяться, измеряется концентрацией насыщенного при данной температуре раствора.

**Растворы** - однородные жидкие, газообразные или твердые смеси переменного состава.

**Резорцин  $C_6H_4(OH)_2$**  - бесцветные кристаллы с характерным запахом, растворимые в воде и этиловом спирте, т. пл.  $109-110^\circ C$ .

## С

**Сахара**, см. Углеводы.

**Сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11}$**  - бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, т. пл.  $185^\circ C$ .

**Седиментация** - осаждение агрегированных коллоидных частиц под действием силы тяжести.

**Сера  $S_8$**  - кристаллическое вещество желтого цвета, нерастворимое в воде, т.пл.  $119,3^\circ C$ .

**Серная кислота  $H_2SO_4$**  - бесцветная маслообразная жидкость без запаха, неограниченно растворимая в воде (с сильным разогреванием), т.кип.  $338^\circ C$ . Сильная кислота, едкое вещество, образует соли - сульфаты и гидросульфаты.

**Сернистый газ**, см. Диоксид серы.

**Сероводород**  $H_2S$  - бесцветный газ с запахом тухлых яиц, растворимый в воде, образуется при разложении белков. Сильный восстановитель. Ядовит.

**Силикагель** (полигидрат диоксида кремния)  $SiO_2 \cdot nH_2O$  - бесцветные гранулы, нерастворимые в воде. Хороший адсорбент (поглотитель) влаги.

**Синильная (циановодородная) кислота**  $HCN$  - водный раствор циановодорода  $HCN$ . Слабая кислота, образует соли - цианиды. Сильный яд.

**Скипидар** - бесцветная или желтоватая жидкость со смолистым запахом, т.кип.  $150-170^\circ C$ . Летуч, хороший растворитель. Получается при перегонке живицы - сока хвойных деревьев.

**Сода** - карбонат натрия  $Na_2CO_3$ .

**Соляная (хлороводородная) кислота**  $HCl$  - водный раствор хлороводорода  $HCl$  с максимальным содержанием 38%. Сильная кислота, едкое вещество, «дымит» на воздухе. Образует соли - хлориды.

**Сополимеры** - полимеры, молекулы которых содержат звенья мономеров различного химического состава. Для многих синтетических сополимеров (например, бутадиен-стирольных каучуков) характерно случайное распределение звеньев.

**Сорбит** - многоатомный спирт состава  $C_6H_8(OH)_6$ .

**Спектральный анализ** - физический метод качественного и количественного определения состава вещества, проводимый по его оптическим спектрам. Различают эмиссионный (по спектрам испускания) и адсорбционный (по спектрам поглощения) анализы.

**Спектрофотометр** - спектральный прибор, сравнивающий измеряемый поток излучения с эталонным. Применяется в спектральном анализе.

**Спин** - собственный момент количества движения электрона. Определяется спиновым квантовым числом  $m_s$ , равным  $+1/2$  или  $-1/2$ .

**Спирты** - органические вещества, содержащие одну и более групп  $-OH$ , например, этиловый спирт  $C_2H_5OH$ .

**Степень окисления** - условный электрический заряд, возникающий у атома, если электроны, обеспечивающие его химическую связь с соседними атомами, полностью переместить в сторону более электроотрицательного элемента.

**Стехиометрические количества** - это количества веществ, которые соответствуют коэффициентам уравнения реакции или формуле.

**Стехиометрические коэффициенты** - коэффициенты перед формулами веществ в уравнениях химических реакций.

**Стехиометрия** - раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объёмные отношения между реагирующими веществами.

**Столовый уксус** - 3-9%-й раствор уксусной кислоты.

**Суспензия** – дисперсная система, взвесь частичек твердого вещества в жидкости.

## Т

**Тальк**  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$  -минерал, белый порошок.

**Теплота растворения** – количество тепла, поглощающегося или выделяющегося при растворении 1 моля вещества в 200-400 молях воды при комнатной температуре.

**Тирозин**  $(OH)C_6H_4CH_2CH(NH_2)COOH$  - аминокислота циклического строения, входит в состав многих белков (казеина, инсулина и др.). Участвует в синтезе гормонов в живом организме.

**Тосол** - водный раствор этиленгликоля. Антифриз.

## У

**Углеводороды** - органические соединения состава  $C_xH_y$ , например, пропан  $C_3H_8$ , бензол  $C_6H_6$ .

**Углеводы** (сахара) - органические соединения (оксиальдегиды и оксикетоны) состава  $C_x(H_2O)_y$ . Подразделяются на моносахариды (например, глюкоза, фруктоза), олигосахариды, в частности, дисахариды (сахароза, лактоза) и полисахариды (крахмал, целлюлоза).

**Углекислый газ**, см. Диоксид углерода.

**Угольная кислота**  $H_2CO_3$  - слабая кислота, существует только в водном растворе, образует соли - карбонаты и гидрокарбонаты.

**Уксусная кислота**  $CH_3COOH$  - бесцветная жидкость, застывающая при  $17^\circ C$ , неограниченно растворимая в воде и этиловом спирте. "Ледяная" уксусная кислота содержит 99,8%  $CH_3COOH$ .

**Уксусная эссенция** - 70-80%-й водный раствор уксусной кислоты.

## Ф

**Фенол** (карболовая кислота)  $C_6H_5OH$  - бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на свету, растворимое в воде и поглощающее влагу из воздуха, т. пл.  $43^\circ C$ . Слабая органическая кислота. Антисептик.

**Фенолфталеин** - органический кислотно-основный индикатор; в щелочной среде малиновый, в кислой и нейтральной бесцветный.

**Ферменты** (энзимы) - белки сложного строения, направляющие и регулирующие обмен веществ в живых клетках.

**Фитонциды** - биологически активные вещества, выделяемые растениями, убивающие или угнетающие микроорганизмы.

**Флавоны** - органические вещества с полициклическими молекулами, бесцветные кристаллы, малорастворимые в воде, т. пл. около  $100^\circ C$ . Содержатся в ромашке (лутеолин), чае и хмеле (кверцетин), гречихе (рутин).

**Формалин** - 30-50%-й водный раствор формальдегида.

**Формальдегид** (муравьиный альдегид)  $HCHO$  - газ с резким запахом, конденсируется в жидкость при  $-19^\circ C$ , растворим в воде. Антисептик.

**Фосфин** (фосфористый водород)  $PH_3$  - газ с неприятным запахом. Ядовит.

**Фотометрические методы анализа** - методы определения веществ, основанные на взаимодействии лучистой энергии с анализируемым веществом. Различают: 1) абсорбционный анализ, то есть анализ по поглощению света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, фотоколориметрия); 2) анализ по поглощению и рассеянию лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия); 3) флуорометрический (люминесцентный анализ, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия лучистой энергии с определяемым веществом).

**Фреоны** - фторохлоропроизводные предельных углеводородов, хладоагенты.

**Фруктоза** (фруктовый сахар)  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  - моносахарид, бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, т.пл. около  $100^\circ C$ . Сладше сахарозы в полтора раза, содержится в плодах, нектаре цветов, мёде.

**Фтороводород**  $HF$  - бесцветный газ с удушливым запахом, хорошо растворим в воде с образованием фтороводородной (плавиковой) кислоты.

## Х

**Химическое равновесие** - такое состояние химической системы, способной участвовать в обратимой реакции, когда обеспечивается одновременное наличие реагентов и продуктов реакции и равенство их концентраций. Равновесная система реагирует на небольшое изменение условий процесса небольшим смещением состояния равновесия.

**Хинин** - органическое вещество сложного строения, бесцветные кристаллы мало-растворимые в воде, лекарственный препарат.

**Хлороводород**  $\text{HCl}$  - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде с образованием соляной кислоты.

**Хлорофилл** - сложное химическое вещество с циклической молекулой порфиринового типа, содержащей атом магния. Зеленый пигмент растений, участвует в фотосинтезе. В зеленой листе растений 0,6-1,2% хлорофилла.

**Хлороформ**  $\text{CHCl}_3$  - бесцветная жидкость с сильным сладковатым запахом, нерастворимая в воде, т.кип.61,2°C. Вдыхание паров оказывает наркотическое действие. Органический растворитель.

**Хроматы** - соли, содержащие хромат-анион  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## Ц

**Царская водка** - смесь концентрированных соляной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1.

**Целлюлоза** (клетчатка) - волокнистый полисахарид состава  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ , образует стенки растительных клеток и обеспечивает их прочность и эластичность. В хлопке 95-98% целлюлозы, в древесине от 40 до 85%.

**Цианиды** - соли синильной кислоты.

**Цитраты** - соли лимонной кислоты.

## Щ

**Щавелевая кислота** (дигидрат)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, возгоняется при 125°C.. Содержится в щавеле, шпинате, кислице в виде калиевой соли.

**Щелочи** - гидроксиды щелочных металлов, сильные основания, едкие.

**Щелочноземельные металлы** – металлы главной подгруппы II группы Периодической системы (Ca, Sr, Ba, Ra).

**Щелочные металлы** - металлы главной подгруппы I группы Периодической системы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr).

## Э

**Эбулиоскопия** - метод определения молекулярного веса растворённого вещества по повышению точки кипения растворителя.

**Эвтектика** - масса замёрзшего раствора, состоящего из прослоек льда и растворённого вещества в твёрдом виде.

**Эвтектическая температура** - температура, при которой весь раствор замерзает в сплошную массу (эвтектику).

**Эвтектическая концентрация** - концентрация растворённого вещества, при которой раствор застывает в сплошную массу при понижении температуры.

**Экзотермическая реакция** - реакция, протекающая с выделением теплоты.

**Электролиз** - окислительно-восстановительная реакция, протекающая в растворе или расплаве электролита под действием электрического тока.

**Электролитическая диссоциация** - распад веществ-электролитов на ионы в растворах и расплавах.

**Электролиты** - вещества, распадающиеся (диссоциирующие) на ионы в растворах или расплавах и поэтому проводящие электрический ток.

**Электрон ( $e^-$ )** - стабильная отрицательно заряженная элементарная частица, электроны образуют электронную оболочку атома.

**Электроотрицательность** - способность атома элемента притягивать к себе образующие связь электроны.

**Электрохимический ряд напряжений металлов** - последовательность металлов, расположенных в порядке убывания их химической активности.

**Эмульсии** - дисперсные системы, в которых и дисперсионная среда и дисперсная фаза являются жидкостями, взаимно несмешивающимися.

**Эндотермическая реакция** - реакция, протекающая с поглощением теплоты из окружающей среды.

**Энергия Гиббса** - термодинамическая величина, учитывающая и тепловую, и энтропийную характеристики химической системы; изменение энергии Гиббса служит критерием направления химических реакций.

**Энтальпия** - сумма изменения внутренней энергии взаимодействующих веществ и работы, которая совершается при реакции.

**Энтропия** - характеристика неупорядоченности химической системы; по определению Клаузиуса, энтропия  $S$  - отношение количества теплоты  $Q$ , сообщенной системе или отведенной от нее, к температуре  $T$ .

**Этанол** - этиловый спирт  $C_2H_5OH$ .

**Этилен** - непредельный углеводород состава  $C_2H_4$ , в молекуле которого одна двойная связь.

**Этиловый спирт** (этанол, винный спирт)  $C_2H_5OH$  - бесцветная жидкость, неограниченно растворяется в воде.  $T_{кип}$   $78^\circ C$ . Применяется как растворитель и консервант. В больших дозах - сильный яд.

**Эфиры** - органические вещества, включающие фрагменты спиртов либо спиртов и кислот, соединенные через атом кислорода.

**Эффект Тиндаля** - оптическое свойство коллоидных растворов.

## Я

**Яблочная (оксиантарная) кислота**  $CH(OH)CH_2(COOH)_2$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде,  $t_{пл}$   $100^\circ C$ .

**Янтарная кислота**  $(CH_2)_2(COOH)_2$  - бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде,  $t_{пл}$   $183^\circ C$ . Образует соли - сукцинаты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Н.И. Биохимия мышечной деятельности /Н.И.Волков, Э.Н.Несен, А.А.Осипенко, С.Н.Корсун.– Киев: Олимпийская литература, 2000. – 503 с.
2. Волков Н.И. Химия: учебное пособие для студ. учеб. заведений / Н.И.Волков, М.А.Мелихова. – М.:Издательский центр "Академия", 2007. – 336 с.
3. Глинка И.Л. Общая химия / И.Л.Глинка. – М.: Госхимиздат, 1960. – 732 с.
4. Гудман М. Органические молекулы в действии / М.Гудман, Ф.Мархауз: пер. с англ. – М.: Изд-во "Мир", 1977. – 335 с.
5. Гузей А.С. Общая химия: учебник / А.С.Гузей, В.Н.Кузнецов. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 333 с.
6. Жеребцов Н.А. Биохимия: учебник / Н.А.Жеребцов, Т.Н.Попова, В.Г.Артюхов – Воронеж: изд-во ВГУ, 2002. – 696 с.
7. Зоркий П.М. О фундаментальных понятиях химии / П.М.Зоркий // Соросовский образовательный ж-л. – 1996. – №9. – с.47-57
8. Иванов В.Г. Органическая химия: учебное пособие для студентов высш.пед.учеб.заведений / В.Г.Иванов, В.А.Горленко, О.Н.Гева. – 4-е изд., испр. – М.: Изд. центр "Академия", 2008. – 624 с.
9. Инге-Вечтомов С.Г. Цитогены и прионы: цитоплазматическая наследственность без ДНК? / С.Г.Инге-Вечтомов // Соросовский образовательный ж-л. – 1996. – №5. – с. 11-19
10. Кольман Я. Наглядная биохимия / Кольман Я., Рём К. – Г. – 2-е изд.: пер. с нем. – М.: Мир, 2004. – 469 с.
11. Ленинджер А. Биохимия. Молекулярные основы структуры и функций клетки / А.Ленинджер. – М.: Мир, 1974. – 957 с.
12. Мецлер Д. Биохимия : в 3 т. / Д.Мецлер. – М.: Мир, 1980. – 1358 с.
13. Наберухин Ю.И. Загадки воды / Ю.И.Наберухин // Соросовский образовательный ж-л. – 1966. – №5. – с. 41-48
14. Полинг Л. Химия / Л.Полинг, П.Полинг. – М.: Мир, 1978. – 683 с.

15. Путилин Ф.Н. Химия для абитуриентов и школьников: справочное руководство / Ф.Н.Путилин. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 144 с.
16. Рухляда Л.К. Основные классы органических соединений: учебно-методическое пособие для студентов физкультурных вузов / Л.К.Рухляда. – Хабаровск: Изд-во Дальневост. госуд. акад. физ. культуры, 2001. – 181 с.
17. Строев Е.А. Биологическая химия / Е.А.Строев. – М.: Высшая шк., 1986. – 469 с.
18. Фактор Э.А. Основы химии: учебно-методическое пособие / Э.А.Фактор. – СПбГУФК им.Лесгафта. – СПб.: 2007. – 175 с.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов, 2-е изд., перер. и доп. / Д.А.Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
20. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. – 3-е изд., испр. и доп. / Г.П.Хомченко. – М.: ООО "Изд-во Новая волна", 1997. – 463 с.