

## Содержание

### Глава 18

<i>Углеводы</i> . . . . .	5
18-1. Классификация углеводов . . . . .	7
18-2. Структура и свойства D-глюкозы . . . . .	10
18-3. Проекционные формулы углеводов . . . . .	14
18-4. Конформации углеводов . . . . .	17
18-5. Способ указания размера цикла в моносахаридах . . . . .	18
18-6. Конфигурация и молекулярное вращение . . . . .	18
18-7. Мутаротация . . . . .	20
18-8. Производные глюкозы . . . . .	21
А. Установление размера цикла . . . . .	21
Б. Реакции с аминами и образование озазонов . . . . .	23
18-9. Гликозиды . . . . .	25
18-10. Дисахариды . . . . .	27
А. Основные типы и свойства . . . . .	27
Б. Структура сахарозы . . . . .	29
18-11. Полисахариды . . . . .	32
18-12. Витамин С . . . . .	35

### Глава 19

<i>Органические азотсодержащие соединения. Амины, амиды, нитрилы. Нитро-, азо-, диазо- и родственные им соединения</i> . . . . .	37
<i>Производные аминов</i> . . . . .	39
19-1. Типы и номенклатура аминов . . . . .	39
19-2. Физические и спектральные свойства аминов . . . . .	41
19-3. Стереохимия аминов . . . . .	43
19-4. Амины как кислоты и основания . . . . .	46
19-5. Методы получения аминов . . . . .	49
А. Алкилирование . . . . .	49
Б. Расщепление по Гофману и Шмидту и перегруппировка Курциуса . . . . .	52
В. Перегруппировка Бекмана . . . . .	53
Г. Образование аминов при восстановлении . . . . .	55
19-6. Реакции аминов . . . . .	61
А. Образование солей . . . . .	61
Б. Ацилирование аминов . . . . .	61
В. Амины и азотистая кислота . . . . .	62
Г. Галогенирование . . . . .	67
19-7. Окисление аминов . . . . .	68
А. Уровни окисления азота в органических азотсодержащих соединениях . . . . .	68
Б. Третичные амины. Окиси аминов . . . . .	69
В. Окисление первичных и вторичных аминов . . . . .	70

## СОДЕРЖАНИЕ

881

<i>Амиды</i> . . . . .	71
19-8. Физические и спектральные характеристики амидов . . . . .	71
19-9. Синтезы амидов . . . . .	77
19-10. Гидролиз амидов . . . . .	78
<i>Нитрилы, изонитрилы и изоцианаты</i> . . . . .	79
19-11. Нитрилы . . . . .	79
19-12. Изонитрилы . . . . .	81
19-13. Изоцианаты . . . . .	82
<i>Нитро- и нитросоединения</i> . . . . .	84
19-14. Нитрозосоединения . . . . .	84
19-15. Нитросоединения . . . . .	85
<i>Некоторые соединения, содержащие связи N—N</i> . . . . .	88
19-16. Гидразины . . . . .	89
19-17. Азосоединения . . . . .	89
19-18. Диазосоединения . . . . .	90
19-19. Азиды . . . . .	94

### Глава 20

<i>Аминокислоты, пептиды, белки и ферменты</i> . . . . .	98
20-1. Типы аминокислот, имеющих важное биологическое значение . . . . .	99
20-2. Синтез $\alpha$ -аминокислот . . . . .	104
20-3. Кислотно-основные свойства аминокислот . . . . .	105
20-4. Анализ аминокислот . . . . .	107
А. Взаимодействие с азотистой кислотой . . . . .	107
Б. Реакция с никтидином . . . . .	107
В. Хроматография . . . . .	108
20-5. Лактамы . . . . .	111
20-6. Пептиды и белки . . . . .	114
А. Строение пептидов . . . . .	115
Б. Синтез пептидов . . . . .	117
20-7. Структура белка . . . . .	122
20-8. Ферменты . . . . .	128
20-9. Коферменты . . . . .	131
20-10. Биосинтез белков . . . . .	133
20-11. Структура ДНК . . . . .	134
А. Генетический контроль и самовоспроизведение ДНК . . . . .	139
Б. Роль РНК в синтезе белков . . . . .	141

### Глава 21

<i>Сераорганические соединения</i> . . . . .	140
21-1. Типы и номенклатура сераорганических соединений . . . . .	148
21-2. Тиолы . . . . .	150
21-3. Алкилсульфиды . . . . .	160
21-4. Сульфоксиды и сульфоны . . . . .	160
21-5. Сульфеновые, сульфиновые и сульфоновые кислоты . . . . .	161

### Глава 22

<i>Арены. Электрофильное замещение в ароматическом ряду</i> . . . . .	165
22-1. Номенклатура аренов . . . . .	167
А. Производные бензола . . . . .	167
Б. Многоядерные ароматические угленодороды . . . . .	169

22-2.	Физические свойства аренов . . . . .	170
22-3.	Спектральные свойства аренов . . . . .	171
	А. Иракрасные спектры . . . . .	171
	Б. Электронные спектры поглощения . . . . .	171
	В. Спектры ядерного магнитного резонанса . . . . .	174
	Реакции ароматических углеводородов . . . . .	178
	22-4. Электрофильное замещение в ароматическом ряду . . . . .	182
	А. Природа замещающего агента . . . . .	182
	Б. Нитрование . . . . .	185
	В. Галогенирование . . . . .	185
	Г. Алкилирование . . . . .	188
	Д. Ацилирование . . . . .	191
	Е. Сульфирование . . . . .	194
	Ж. Деятерирование . . . . .	196
	22-5. Влияние заместителей на реакционную способность и ориентацию при электрофильном замещении в ароматическом ряду . . . . .	198
	А. Характер ориентации при замещении в ароматическом ряду . . . . .	198
	Б. Электронные эффекты . . . . .	203
	В. Пространственные эффекты . . . . .	206
	Г. Селективность действий замещающего агента . . . . .	207
	Д. Алкильные группы и селективность. Гиперконъюгация . . . . .	208
	Е. Ориентация в дизамещенных бензолах . . . . .	209
	22-6. Металлирование ароматических соединений . . . . .	210
	22-7. Реакций замещения в многоядерных ароматических углеводородах . . . . .	211
	А. Нафталин . . . . .	213
	Б. Фенантрен . . . . .	214
	В. Антрацен . . . . .	215
	22-8. Реакции присоединения к аренам . . . . .	216
	22-9. Реакций окисления . . . . .	218
	22-10. Источники получения и применение ароматических углеводородов . . . . .	220
	А. Получение ароматических соединений из угля . . . . .	220
	Б. Получение ароматических соединений из нефти . . . . .	220
	Небензидные ароматические соединения . . . . .	225
	А. Азулен . . . . .	225
	Б. Циклооктатетраен . . . . .	226
	В. Аинулены . . . . .	229
	Г. Комплексы переходных металлов . . . . .	231

## Глава 23

23-1.	Галогенпроизводные ароматического ряда. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду . . . . .	237
23-2.	Физические свойства галогенпроизводных ароматического ряда . . . . .	239
23-3.	Получение арилгалогенидов . . . . .	240
	Реакции арилгалогенидов . . . . .	240
	А. Получение металлоорганических соединений из арилгалогенидов . . . . .	243
	Б. Реакции нуклеофильного замещения в активированных арилгалогенидах . . . . .	243
	В. Механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, включающий отщепление — присоединение . . . . .	244
23-4.	Производные многовалентного иода . . . . .	249
	254	

Глава 24	<i>Ароматические азотсодержащие соединения . . . . .</i>	260
	<i>Ароматические нитросоединения . . . . .</i>	262
24-1.	Синтезы нитросоединений . . . . .	262
24-2.	Восстановление ароматических нитросоединений . . . . .	267
	А. Восстановление нитросоединений до аминов . . . . .	267
	Б. Восстановление нитросоединений в центральной и щелочной средах . . . . .	268
24-3.	Бензидиновая перегруппировка и родственные ей реакции . . . . .	271
24-4.	Полинитросоединения . . . . .	274
24-5.	Комплексы с переносом заряда ( $\pi$ -комpleксы) . . . . .	274
	<i>Ароматические амины . . . . .</i>	276
24-6.	Синтезы и основные свойства . . . . .	276
24-7.	Окисление ароматических аминов . . . . .	284
24-8.	Взаимодействие ароматических аминов с азотистой кислотой . . . . .	286
	<i>Диазониевые соли . . . . .</i>	288
24-9.	Получение и основные свойства . . . . .	288
24-10.	Реакции замещения диазогруппы . . . . .	290
	А. Реакция Зандмейера . . . . .	290
	Б. Реакция Шимана . . . . .	290
	В. Катализ медью при реакциях диазониевых солей . . . . .	292
24-11.	Реакции диазониевых соединений, происходящие без выделения азота . . . . .	293
	А. Восстановление до гидразинов . . . . .	293
	Б. Азосочетание . . . . .	294
Глава 25	<i>Ароматические кислородсодержащие соединения . . . . .</i>	303
25-1.	Методы синтеза и физические свойства фенолов . . . . .	303
25-2.	Некоторые химические свойства фенолов . . . . .	305
	А. Реакция с участием связи $O-H$ . . . . .	305
	Б. С- и O-алкилирование фенолов . . . . .	309
	В. Реакции, затрагивающие связь C—O . . . . .	310
	Г. Реакция Бухера . . . . .	311
	Д. Реакции ароматического кольца . . . . .	312
	Е. Окисление фенолов . . . . .	317
25-3.	Многоатомные фенолы . . . . .	319
	<i>Хиноны . . . . .</i>	322
25-4.	Восстановление хинонов . . . . .	323
25-5.	Процесс проявления в фотографии . . . . .	325
25-6.	Реакции присоединения к хинонам . . . . .	326
25-7.	Витамин K <sub>1</sub> . . . . .	327
25-8.	Фенилниклобутадиенхиноны . . . . .	328
25-9.	Трополоны и родственные соединения . . . . .	329
Глава 26	<i>Ароматические соединения, содержащие заместители в боковой цепи . . . . .</i>	335
	<i>Получение ароматических соединений, замещенных в боковой цепи . . . . .</i>	336
26-1.	Ароматические карбоновые кислоты . . . . .	336
26-2.	Получение ароматических соединений, содержащих галоген в боковой цепи . . . . .	337

26-3.	Соединения с заместителями в боковой цепи, производные арилметилгалогенидов . . . . .	339
26-4.	Получение замещенных в боковой цепи ароматических соединений путем введения цепи в ядро . . . . .	341
	А. Хлорметилирование . . . . .	341
	Б. Получение альдегидов путем формилирования . . . . .	341
	<i>Свойства ароматических соединений, содержащих заместители в боковой цепи . . . . .</i>	343
26-5.	Арилметилгалогениды. Стабильные карбониевые ионы, карбанионы и свободные радикалы . . . . .	343
26-6.	Ароматические альдегиды . . . . .	350
26-7.	Природные источники и применение ароматических соединений с заместителями в боковой цепи . . . . .	353
26-8.	Коррелирование структуры и реакционной способности ароматических соединений с заместителями в боковой цепи . . . . .	355
	А. Уравнение Гамметта . . . . .	355
	Б. Ограничения области применения уравнения Гамметта . . . . .	360
26-9.	Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) . . . . .	364
<b>Глава 27</b>		
	<i>Гетероциклические ароматические соединения . . . . .</i>	367
27-1.	Номенклатура гетероциклов . . . . .	369
	А. Моноциклические системы . . . . .	369
	Б. Полициклические системы . . . . .	372
	<i>Моногетероциклы . . . . .</i>	375
27-2.	Некоторые производные фурана, пиррола, тиофена и пиридина . . . . .	375
27-3.	Ароматический характер ненасыщенных гетероциклов . . . . .	380
	А. Пиррол, фуран и тиофен . . . . .	380
	Б. Пиридин . . . . .	383
27-4.	Химические свойства пиррола, фурана, тиофена и пиридина . . . . .	384
	А. Основные свойства . . . . .	384
	Б. Кислотность . . . . .	386
	В. Реакции электрофильного замещения . . . . .	387
	Г. Реакции нуклеофильного замещения . . . . .	394
	Д. Реакции присоединения . . . . .	396
27-5.	Синтезы пирролов, фуранов и тиофенов . . . . .	398
	А. Синтез Паала — Кнорра . . . . .	398
	Б. Синтезы пиррола по Ганчу и фурана по Фейсту — Бенари . . . . .	399
	В. Синтез пиррола по Кнорру . . . . .	399
	Г. Синтез индола по Фишеру . . . . .	400
	Д. Синтез Скрауга . . . . .	401
27-6.	Производные пиррола, фурана и пиридина . . . . .	403
	<i>Полигетероциклы . . . . .</i>	407
27-7.	Нмидазол и пиразол . . . . .	407
27-8.	Оксазол . . . . .	409
27-9.	Пиридин . . . . .	409
27-10.	Пурин и итеридин . . . . .	411
27-11.	Синтезы полигетероциклических систем путем 1,3-циклонастроения . . . . .	412

<i>Природные соединения, содержащие гетероциклы . . . . .</i>	417	
27-12.	Природные соединения, родственные пирролу . . . . .	418
27-13.	Природные соединения, родственные индолу . . . . .	420
27-14.	Природные соединения, родственные пиридину, хинолину и изокинолину . . . . .	422
27-15.	Природные соединения, родственные пирамидину . . . . .	423
27-16.	Природные соединения, родственные пурину . . . . .	425
27-17.	Природные соединения, родственные итеридину . . . . .	425
27-18.	Природные соединения, родственные пирану . . . . .	425
27-19.	Природные полигетеросоединения . . . . .	427
<b>Глава 28</b>		
	<i>Красители, цветность, фотография и фотохимия . . . . .</i>	432
	<i>Цвет и строение . . . . .</i>	435
28-1.	Поглощение света, флуоресценция и фосфоресценция . . . . .	435
28-2.	Поглощение света и строение . . . . .	440
	А. Резонансный способ рассмотрения . . . . .	440
	Б. Применение теории молекулярных орбиталей . . . . .	446
	<i>Красители . . . . .</i>	452
28-3.	Методы крашения тканей . . . . .	452
	А. Красители, содержащие полярные группы . . . . .	452
	Б. Дисперсные красители . . . . .	453
	В. Красители, образующие химическое соединение с волокном . . . . .	454
	Г. Проявляющиеся красители (ледяное крашение) . . . . .	455
	Д. Протравные красители . . . . .	457
	Е. Кубовые красители . . . . .	459
	Ж. Пигменты . . . . .	459
28-4.	Другие области практического применения соединений, поглащающих свет . . . . .	461
	А. Фотографические сенсибилизаторы. Цианины . . . . .	461
	Б. Вещества, защищающие от действия ультрафиолетового излучения . . . . .	463
	В. Флуоресцентные отбеливающие агенты . . . . .	463
	<i>Цветная фотография . . . . .</i>	464
28-5.	Аддитивные и субтрактивные процессы . . . . .	464
28-6.	Химизм действия цветных проявителей . . . . .	465
28-7.	«Моментальные» процессы цветной фотографии . . . . .	468
	<i>Органическая фотохимия . . . . .</i>	469
28-8.	Реакции фотодиссоциации . . . . .	469
28-9.	Фотохимическое восстановление . . . . .	472
	А. Фотосинтез . . . . .	472
	Б. Образование бензоцианакона . . . . .	473
28-10.	Фотохимическое окисление . . . . .	475
28-11.	Фотохимическая изомеризация <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров ненасыщенных соединений . . . . .	476
28-12.	Фотохимическое циклоприсоединение . . . . .	479
28-13.	Импульсный фотолиз . . . . .	483
28-14.	Химизм зрительных процессов . . . . .	484

**Глава 29**

<i>Полимеры</i>	487
29-1. Типы полимеров	489
<i>Физические свойства полимеров</i>	492
29-2. Силы, действующие между полимерными цепями	492
29-3. Связь свойств полимеров с их структурой	498
<i>Синтез полимеров</i>	501
29-4. Полимеры, получаемые методом поликонденсации	506
А. Полиэфиры	506
Б. Полиамины	508
В. Фенолформальдегидные полимеры (бакелиты)	510
Г. Мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные полимеры	511
Д. Эпоксидные полимеры	513
29-5. Полимеры, получаемые методом полимеризации	514
А. Полимеризация винильных соединений	514
Б. Свободнорадикальная полимеризация	515
В. Катионная полимеризация	519
Г. Анионная полимеризация	520
Д. Сополимеры	520
29-6. Блок- и привитые сополимеры	521
29-7. Катионы	522
29-8. Ионообменные смолы	523
<i>Природные высокомолекулярные соединения</i>	524
29-9. Шелк	525
29-10. Шерсть	526
29-11. Коллаген	526
<i>Физические методы исследования размера и формы полимерных молекул</i>	527
29-12. Осмотическое давление	527
29-13. Вязкость	528
29-14. Рассеяние света	529
29-15. Седиментация	529

**Глава 30**

<i>Химия природных соединений</i>	530
30-1. Цибетон	531
30-2. Спектральные методы установления структуры природных соединений	537
А. Масс-спектрометрия	538
<i>Изопренонидные соединения</i>	546
30-3. Терпеновые углеводороды	547
30-4. Кислородсодержащие изопренонидные соединения	553
А. Кислородсодержащие производные ациклических терпенов	553
Б. Монотицлические и бициклические кислородсодержащие терпены	554
В. Высшие кислородсодержащие терпены	556

<i>Стероиды</i>	558
30-5. Холестерин	558
А. Строение холестерина	559
Б. Реакции в положении 3	561
30-6. Представители класса стероидов	563
<i>Биогенез терпенов и стероидов</i>	572
30-7. Гипотеза синтеза терпенов и стероидов из уксусной кислоты	573
30-8. Биогенез холестерина	578

  

<b>Глава 31</b>	
<i>Органические производные кремния, фосфора и бора</i>	586
<i>Кремнийорганические соединения</i>	586
31-1. Типы кремнийорганических соединений	587
31-2. Образование связей в кремнийорганических соединениях с использованием d-орбиталей	590
31-3. Получение и свойства кремнийорганических соединений	592
А. Получение органосилианов	592
Б. Свойства органосилианов	595
31-4. Кремнийорганические соединения	598
А. Механизмы нуклеофильного замещения при атоме кремния	598
Б. Силиконий-ионы	598
В. Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения при атоме кремния	599
31-5. Силианолы, силоксаны и полисилоксаны	602
<i>Фосфорорганические соединения</i>	604
31-6. Типы фосфорорганических соединений	604
31-7. Номенклатура производных фосфора	612
31-8. Общие сопротивления относительно реакционной способности фосфорорганических соединений	614
А. Энергия связей	614
Б. Соединения трехвалентного фосфора	615
В. Некоторые производные пятивалентного фосфора	616
31-9. Фосфорорганические соединения как нуклеофильные агенты	617
31-10. Фосфорорганические соединения как электрофильные агенты. Фосфор как центр нуклеофильной атаки	621
31-11. Свободнорадикальные реакции	623
31-12. Стереохимия фосфорорганических соединений	624
31-13. Реакции четвертичных фосфониевых соединений	626
<i>Борорганические соединения</i>	630
31-14. Способы образования связей в производных бора	630
31-15. Многогентровые связи и гидриды бора	634
31-16. Номенклатура и физические свойства борорганических соединений	637
31-17. Получение и химические свойства борорганических соединений	641
А. Образование связи B—C	641
Б. Разрыв связи B—C	643
В. Соединения, образующиеся в результате присоединения. Аминные комплексы алкилборов	645
Г. Тетразамещенные бораты (боридные соли)	647

<i>Ответы к упражнениям</i>	649
Глава 18. Углеводы	649
Глава 19. Органические азотсодержащие соединения. Амины, амиды, нитрилы. Нитро-, азо-, диазо- и родственное им соединения	660
Глава 20. Аминокислоты, пептиды, белки и ферменты	689
Глава 21. Сераорганические соединения	706
Глава 22. Арены. Электрофильное замещение в ароматическом ряду	718
Глава 23. Галогенипроизводные ароматического ряда. Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	739
Глава 24. Ароматические азотсодержащие соединения	749
Глава 25. Ароматические кислородсодержащие соединения	766
Глава 26. Ароматические соединения, содержащие заместители в боковой цепи	783
Глава 27. Гетероциклические ароматические соединения	794
Глава 28. Красители, цветность, фотография и фотохимия	804
Глава 29. Полимеры	820
Глава 30. Химия природных соединений	831
Глава 31. Органические производные кремния, фосфора и бора	850
Предметный указатель	858

#### УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присыпать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

ИБ № 1321

Дж. Робертс, М. Касерто  
ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 2

Редактор Г. Шкляева. Художник Д. Аникеев. Художественный редактор Н. Блинов.  
Технический редактор Е. Потапenkova. Корректор К. Водяницкая,

Сдано в набор 06.06.77. Подписано к печати 05.01.78. Бумага кн. журн. 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бум. л. 27,75. Печ. л. 55,50. Уч.-изд. л. 58,70. Изд. № 3/9483. Заказ № 1648.  
Цена 4 р. 40 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28