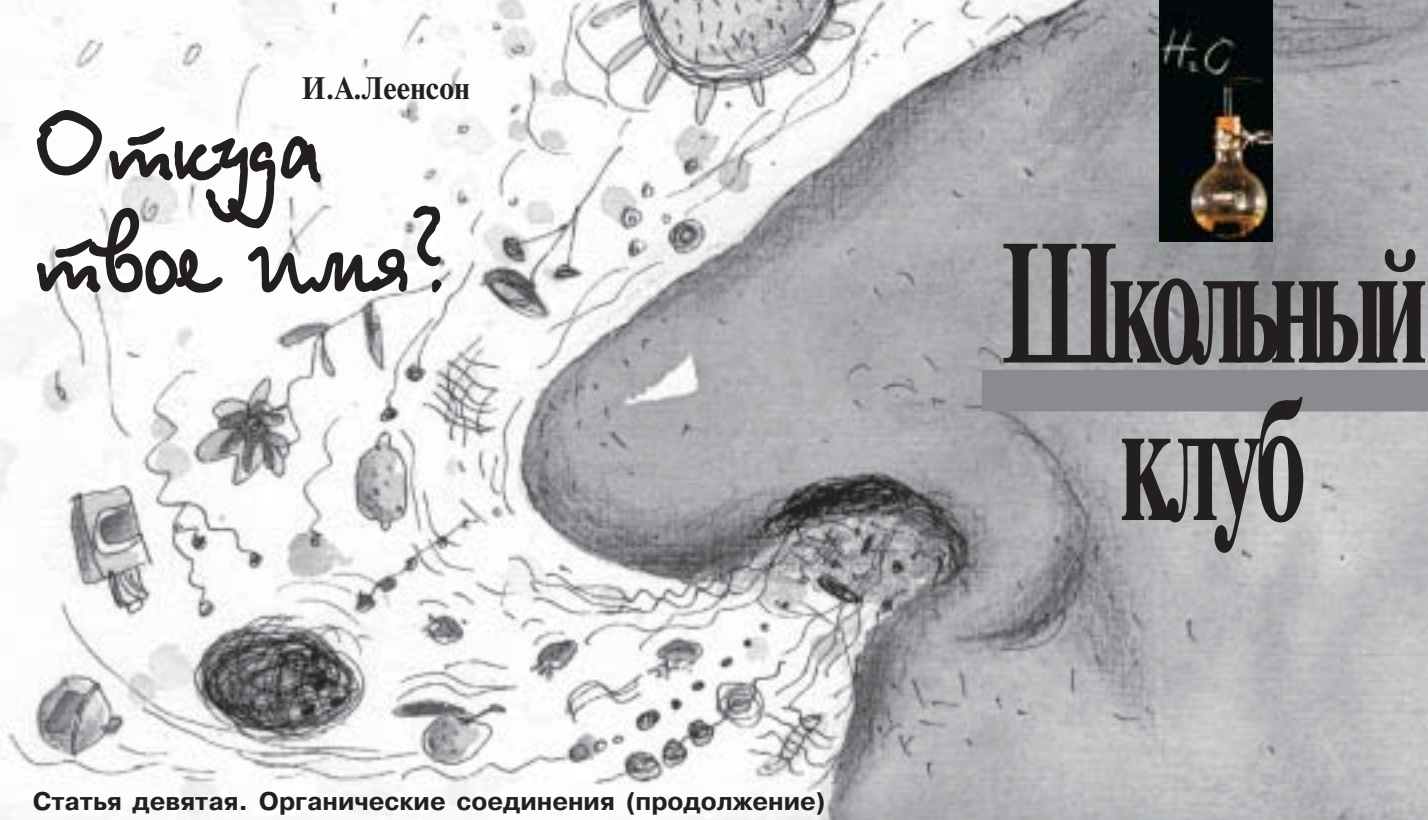


Откуда
твое имя?ШКОЛЬНЫЙ
КЛУБ

Статья девятая. Органические соединения (продолжение)

Альдегиды

Альдегиды — соединения, которые имеют альдегидную группу ($-\text{CHO}$) и образуются из спиртов при их окислении; реакция сопровождается отщеплением от молекулы водорода. Отсюда и латинское название альдегидов — *al(cohol)dehyd(rogenatum)*, то есть алкоголь, лишенный водорода; систематическое название всех альдегидов имеет суффикс *-аль*.

Большинство альдегидов с короткими цепями имеют весьма неприятный запах. Акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (корень тот же, что у акриловой кислоты) обладает к тому же слезоточивым действием. С усложнением строения (и даже просто с удлинением цепи) альдегиды часто приобретают приятный запах. В XIX веке были выделены из природных источников, а затем и синтезированы многие альдегиды, нашедшие применение в парфюмерии. Среди них — куминовый альдегид (4-изопропилбензальдегид), содержащийся в куминовом масле из семян так называемого римского тмина (*Cuminum cyminum*), того же корня кумол (изопропилбензол); гелиотропин (3,4-метилendioксибензальдегид) из цветов гелиотропа и сирени; цитраль (3,7-диметил-2,6-октадиеналь) и цитронеллаль (3,7-диметил-6-октеналь) из масла цитрусовых; коричный альдегид (3-фенилпропеналь);

анисовый альдегид (*l*-метоксибензальдегид); цикламенальдегид (3-(4-изопропилфенил)-2-метилпропаналь), жасминый альдегид (*транс*-2-бензилиденгептаналь), названия которых достаточно красноречивы. Некоторые альдегиды содержатся в природных источниках в значительных количествах. Например, в кассиевом масле коричневого альдегида может быть до 75%, а в цейлонском коричном масле — даже 90%.

Причем среди «парфюмерных альдегидов» есть вещества, вовсе не содержащие альдегидной группы! Среди них — «персиковый альдегид C14», «земляничный альдегид C16», «кокосовый альдегид C18», «розовый альдегид C22», «мимозовый альдегид C31» и другие. Те, кто придумал эти названия, не знали химии: ведь это были вовсе не альдегиды, а сложные эфиры или лактоны. Более того, в этих названиях не всегда правильно указывалось даже число атомов углерода в молекуле. Например, ундекалактон («альдегид C14») имеет на самом деле формулу $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$. Тем не менее до сих пор у парфюмеров сохранились некоторые из этих названий. О сложностях с установлением строения душистых альдегидов говорит такой факт. Давно известный цитраль при более детальном изучении оказался смесью двух веществ, молекулы которых отличаются лишь расположением в про-

странстве альдегидной группы — CHO относительно двойной углерод-углеродной связи $\text{C}=\text{C}$. Одно из веществ назвали гераниалем, другое — нералем, причем плотность, температура кипения и другие характеристики этих веществ почти одинаковы. Один из самых известных пахучих альдегидов — 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид, он же ванилин, синтезирован в 1874 году немецкими химиками Ф.Тиманом и К.Хаарманом. В парфюмерии используются также ирисаль (2-бутил-2-этил-5-метил-4-гексеналь) с запахом ириса.

Название простейшего диальдегида глиоксаля $\text{CHO}-\text{CHO}$ составлено сразу из трех слов: гликоль («сладкий» двухатомный спирт), оксалат и альдегид. С этим веществом произошла смешная история. Профессор Ю.К.Юрьев, который читал на химическом факультете МГУ курс «Методы синтеза органических соединений», как-то на экзамене спросил у студентки М., как идет реакция окисления этиленгликоля. Ответ он получил совершенно неожиданный: «Реакция идет сносно». Удивленный экзаменатор попросил разъяснить, что это значит. Студентка растерянно ответила: «Я и сама не очень понимаю, что это такое, но вы, Юрий Константинович, так написали на своей лекции. Вот, смотрите: $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CHOCHO}$ ».



Спирты

Тривиальные названия спиртов (как и систематические) обычно оканчиваются на -ол. Но есть и исключения, вызванные историческими причинами: глицерин, холестерин, сорбит... В английском обычно исключений нет (glycerol, cholesterol, sorbitol).

Названия насыщенных спиртов (алканолов) с короткими цепями производятся от названий соответствующих алканов. Исключение составляет только пентильный спирт, который обычно называют амиловым; по-гречески *amilon* — крахмал (от отрицательной частицы «а» и *miln* — мельница, то есть неразмолотый). Когда-то изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1) называли «амильным алкоголем брожения», так как он составляет основу сивушного масла, которое образуется в результате брожения различных веществ, в том числе и полученных при гидролизе крахмала. Само же слово «крахмал» немецкого происхождения: *Kraftmehl* — крахмальная мука (*Kraft* — сила, *Mehl* — мука). Алканолы с длинными цепями обычно имеют тривиальные названия, производимые от природных источников (аналогично длинноцепочечным жирным кислотам); так, название мирицилового спирта $C_{30}H_{61}OH$ происходит от латинского *Murica* — тамариск.

Тривиальные названия часто используются и для непредельных кислот. Так, название простейшего спирта с ацетиленовой связью — пропаргилового $HC\equiv C-CH_2OH$ происходит от трехуглеродного радикала (пропила) и, как это ни удивительно на первый взгляд, от греч. *argyros* — серебро. А дело в том, что в пропаргильном радикале подвижный атом водорода при тройной связи способен замещаться на ион серебра. Этот факт увековечил в названии производных пропаргила

немецкий химик К.Либерман в 1865 году. Название непредельного спирта гераниола $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2OH$ говорит само за себя, а название его изомера линалоола — от испанского *linaloe* — алоэ. Оба изомера имеют запах фиалок и используются в парфюмерии.

Бесцветные кристаллы циклического спирта ментола (2-изопропил-5-метилциклогексанола) были выделены из масла перечной мяты (род *Mentha*) еще в 1774 году. Сейчас синтетический ментол применяют в пищевой, парфюмерной, фармацевтической промышленности. Шестичленное циклогексенильное кольцо содержит и полиненасыщенный спирт ретинол (он же витамин A_1). Этот витамин необходим для нормального роста; он играет также важную роль в фоточувствительности сетчатки глаза, отсюда и его название: на латыни *retina* — сетка, сетчатка. Широко известный не только химикам спирт холестерин впервые был выделен из желчных камней; желчь по-гречески *chole*, отсюда и витамин группы В холин, и холевые кислоты, и передатчик нервных импульсов ацетилхолин, и гидролизующий его фермент холинэстераза, а также холецистит (от греч. *kystis* — пузырь) и даже холера, для которой характерны выделения желчи.

Двухатомные спирты, у которых две соседние группы OH находятся у третичных атомов углерода, называются пинаконами; простейший пинакон (2,3-диметил-2,3-бутандиол) кристаллизуется из водных растворов в виде характерных «табличек», что и дало ему название (от греч. *pinax* — досочка, табличка). Студенты, изучавшие органическую химию, знают (или, по крайней мере, слышали) про пинаколиновую перегруппировку; в ходе ее из пинакона образуется кетон пинаколин $(CH_3)_3C-CO-CH_3$.

Все многоатомные спирты имеют сладкий вкус (что отражено, как уже говорилось, в названии их родоначальника — глицерина). Четырехатомный спирт бутантетраол называется эритритом; более известен пентаэритрит $(CH_2OH)_4C$, который применяется для получения полимеров (полиэфиров) и взрывчатого вещества пентрита. По-гречески *erythros* — красный, но эритриты бесцветны. В чем тут дело?

Эритрит был получен при разложении эритрина — вещества, образующегося при действии щелочей на многие лишайники и водоросли. Эритрин — сложный эфир эритрита и орселлиновой (2,4-дигидроксис-6-метилбензойной) кислоты. Эта кислоту получили гидролизом кипящей водой леканоровой (диорселлиновой) кислоты, которую экстрагировали эфиром из лишайника леканора (по-французски он называется *orseille*). Леканоровая кислота (как и многие другие производные бензойной кислоты) дает с хлоридом железа в спиртовом растворе характерное темно-пурпурное окрашивание. Вот откуда появился «эритро».

Всю эту историю вряд ли имело смысл раскапывать, если бы не префиксы эритро- и трео-, которые широко применяются в органической химии для обозначения диастереоизомеров с двумя асимметрическими атомами углерода и таким же пространственным расположением около них заместителей, как в изомерных сахарах треозе и эритрозе ($C_4H_8O_4$). Эритроза образуется при окислении эритрита, и, хотя она тоже бесцветная, корень «эритро» в ней остался. А вот искать этимологию второго изомера, треозы (того же корня, что и незаменимая аминокислота треонин), бесполезно: слово это (англ. *threose*) образовано просто перестановкой букв в эритрозе (*erythrose*). Это — не единственный пример такого рода.

Из пятиатомных спиртов наиболее известны стереоизомерные арабит и ксилит (последний хорошо знаком диабетикам как заменитель сахара в диетических продуктах). И арабит, и соответствующая ему арабиновая кислота $CH_2OH-(CHOH)_3-COOH$ ведут свое название от гуммиарабика (лат. *gummi* — камедь, *arabicus* — аравийский), смолисто-го выделения некоторых видов акаций, которым когда-то наклеивали марки на конверты. Ксилит (он тоже используется в диетическом питании) получают восстановлением соответствующего альдегидоспирта (о них речь впереди) — ксилозы, которую извлекают из малоценных сельскохозяйственных продуктов: кукурузных кочерыжек, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, а также из древесины лиственных пород. Поэтому неудивительно, что

корень «ксил» (от греч. *xulon* — древесина) фигурирует не только в названии этих веществ (а также ксилулозы, ксилидинов, ксилолов, ксиланов, ксиленолов и т. д.), но и ксилографии (гравировании по дереву), и музыкального инструмента ксилофона. Встречающийся в природе другой пятиатомный спирт адонит получен из растения семейства лютиковых *Adonis vernalis*.

Из шестиатомных спиртов чаще всего приходится иметь дело с сорбитом, маннитом, дульцитом, идитом. Дульцит упомянут в предыдущей статье. Сорбит был выделен из ягод рябины (лат. *Sorbus*); тот же корень в названии одного из лучших консервантов — сорбиновой (гексадиеновой) кислоты, которая в виде лактона также содержится в ягодах рябины. При восстановлении сорбиновой кислоты алюмогидридом лития с высоким выходом получается сорбит. Маннит экстрагируется спиртом из «манны» (лат. *manna* — манна небесная); так называется высохший сок платана и ясеня, растущего на Сицилии и в Закавказье. Термин «идит» произведен от лат. *idem* — тот же; все эти спирты имеют одну и ту же брутто-формулу.

Почти во всех животных тканях и многих растениях находится циклический шестиатомный спирт инозит (от греч. *is*, род. пад. *inos* — мускул, волокно). Инозит может существовать в виде восьми различных цис-транс-изомеров (один из них имеет два оптических изомера). Цис-транс-изомерия весьма распространена среди как органических, так и неорганических (комплексных) соединений, широко используется и термин «трансураны»; на латыни *cis* — по эту сторону, *trans* — по ту сторону, за, через. Эти префиксы, особенно второй, широко распространены не только в химии: из топонимов это Цислейтания — часть Австро-Венгерской монархии, созданная Наполеоном Цизальпинская республика, Трансвааль в Южной Африке и Трансиордания на Ближнем Востоке, а также множество других терминов.

Каждый инозит имеет свой префикс; кроме цис- и транс-, это эпи- (греч. *epi* — на, над, сверх), алло- (греч. *allos* — другой), нео- (греч. *neos* — новый), мио- (греч. *mys*, род. пад. *mys* — мышца), муко- (лат. *micus* — слизь), хиро- (см. выше),

сцилло-; эти префиксы можно найти в таких словах, как эпиграф, эпидиаскоп, аллопатия, аллотропия, неолит, уже упоминавшаяся муконовая кислота, а также мукопептиды, мукополисахариды и муколитические средства и, наконец, сциллирозид, содержащийся в красном морском луке (род *Squill*), — гликозид, применяемый для борьбы с гризунами.

Сахара

Многоатомные альдегидоспирты (альдозы) и кетоноспирты (кетозы) относятся к моносахаридам. Само слово «сахар» древнеиндийского происхождения: кусочки сахара из сгущенного сока сахарного тростника там называли саркарой. Этот корень через персидский (шакар) и арабский (соккар) проник и в европейские языки: украинский цукор, англ. *sugar*, франц. *sucré*, чешск. *sukr*, нем. *Zucker*, итал. *Zucchero*, голл. *suiker* и т. д. Простейшие моносахариды — тетрозы (эритроза и треоза) с четырьмя атомами углерода в цепи. Изомерных пентоз (пять атомов углерода) $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{CHO}$ уже больше; это рибоза, ликсоза, арабиноза и ксилоза, которые отличаются конфигурацией трех гидроксильных групп. Еще больше гексоз — их восемь (аллоза, альтроза, манноза, глюкоза, талола, галактоза, гулоза, идоза). Рассмотрим некоторые из этих названий (этимология глюкозы и галактозы ясна из предыдущих статей).

Интересно происхождение первого из этих терминов — рибозы. Основоположник химии сахаров немецкий химик Э.Фишер в конце 80-х годов вместе со своим молодым коллегой О.Пилоти из арабиновой кислоты получили новую, изомерную арабиновую, кислоту и «изомеризовали» название, переставив буквы в слове «арабиновая». «Рабибиновая» им не понравилась, и они заменили «аа» на «и». Получилась рибонитрильная кислота, из которой восстановлением была получена рибоза. А она уже дала название рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислотам, рибосоме, рибонуклеазе, рибоксину, рибофлавиону и т. п.

Ксилоза соответствует многоатомному спирту ксилиту, арабиноза — арабиту, манноза — манниту, идоза — идиту (эти спирты часто получают восстановлением соот-

ветствующих сахаров). Ликсоза (*lyxose*) «получили» просто перестановкой букв в слове «ксилоза» (*xylose*), а гулозу (*gulose*) и талозу (*talose*) — аналогично из глюкозы (*glucose*) и галактозы (*galactose*), используя, правда, не все буквы. Названия аллозы и альтрозы произошли, по всей вероятности, от греч. *allos* и лат. *alter*, оба слова означают «другой». Видимо, не найдя всех этих сахаров в природных источниках, химики дали волю своим лингвистическим фантазиям.

Более редки альдозы с разветвленной углеродной цепью. Так, из петрушки была получена пентоза $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})-\text{CHOH}-\text{CHO}$, названная апиозой (греч. *apion* — петрушка).

Если в молекуле моносахарида одна или несколько групп OH отсутствуют (вместо них — атом H), то получаются дезоксисахара; франц. приставка *des* означает уничтожение, удаление, отсутствие (дезинфекция, дезинтеграция и т. п.). Примером такого сахара служат рамноза $\text{CH}_3-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ и ее стереоизомер фукоза. Рамноза была получена из ягод крушины (лат. *Rhamnos*), а фукоза — из водорослей *Fucus*.

Интересен пример альдозы — стрептоза с двумя альдегидными группами $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CHO})-\text{CHOH}-\text{CHO}$, которая входит в состав антибиотика стрептомицина.

Если в альдозе группу CH_2OH окислить до COOH , образуется уриновая кислота, например глюкуроновая. Название происходит от греч. *uron* — моча. Этот корень встречается во многих химических названиях: уретаны, уротропин, уреазы, урокиназа, уриказа, уреиды, уридиновая кислота...

К сахарам относятся не только альдегидо-, но и кетоноспирты, из которых самый известный (и самый сладкий из всех сахаров) — фруктоза $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ (раньше ее называли левулозой из-за левого вращения поляризованного света). Пространственным изомером фруктозы является сорбоза, окислением которой в промышленности получают аскорбиновую кислоту — лактон 2,3-дикетогулоновой кислоты. Название происходит от лат. *scorbutus* — цинга с отрицательной приставкой: как известно, витамин С предотвращает это заболевание.

При замене гидроксильной группы на аминогруппу образуются аminosахары, например природные изомеры хитозамин и хондрозамин — от греч. chiton — хитон (тот же корень в названии полисахарида хитина, гидролизом которого получают хитозан) и chondros — хрящ (остаток ацетилированного хондрозамина входит в состав полисахаридов хрящей). Широко распространена в природе и нейраминаовая (от греч. neuron — жила, нерв) кислота, содержащая восемь атомов углерода и пять гидроксильных. Ее производные носят название сиаловых (от греч. sialon — слюна) кислот и играют важную роль в иммунной защите организма от гриппа. Альдегидная группа в перечисленных аminosахарах отсутствует.

В природе встречаются также олигосахариды (греч. oligos — немногий, незначительный), углеводы, молекулы которых построены из нескольких моносахаридных остатков. Наиболее распространены дисахариды; другое название — биозы (от лат. bi — дважды), молекулы которых построены из остатков двух моносахаридов. Самые известные из них — сахароза, лактоза, мальтоза, трегалоза, целлобиоза и генциобиоза с общей формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$. Название мальтозы происходит от лат. maltum — солод; отсюда и другое ее название — солодовый сахар. Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (лат. lactis — молоко). Трегалозу выделяли из коконов некоторых насекомых (trehala), из спорыньи — паразитного ядовитого грибка на ржи, позднее — из различных грибов; отсюда — ее другое название: «грибной сахар», или микоза (от греч. mykes — гриб). Целлобиозу впервые получили из целлюлозы. Генциобиоза образуется при гидролизе трисахарида генцианозы, которая была выделена из корня растения *Gentiana lutea* (генциана, горечавка). Генциобиоза образуется также при гидролизе гликозида амигдалина, отсюда ее другое название — амигдалоза. Амигдалин содержится в семенах горького миндаля (лат. amygdalus), в косточках персика, абрикосов, слив, вишен и других растений. При действии кислот гидролизуеться с выделением синильной кислоты, а также глюкозы и бензальдегида: $C_{19}H_{27}O_{11}CN + 2H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O + C_6H_5CHO +$

$+ HCN$, чем объясняются некоторые случаи отравления.

Из более редких биоз отметим вицибиозу $C_{11}H_{20}O_{10}$, полученную из семян журавлиного гороха (*Vicia angustifolia*) и состоящую из остатков гексозы (глюкозы) и пентозы (арабинозы). Тураноза интересна тем, что ее впервые получили В.В.Марковников и А.А.Алехин в 1889 году из туркестанской (греч. turanos) манны, привезенной из Ташкента.

Из трисахаридов наиболее известный — рафиноза (франц. raffiner — очищать), самый распространенный после сахарозы олигосахарид растений. Рафиноза содержится в небольшом количестве и в сахарной свекле, но на вкус она совсем не сладкая. Довольно много рафинозы в горохе. Этот трисахарид не переваривается в желудке и кишечнике человека. Молекула рафинозы состоит из остатков галактозы, глюкозы и фруктозы. Соединение из первых двух моносахаридов называется мелибиозой, которая, очевидно, сладкая, поскольку по-гречески mele — мед. Тот же корень — в названии трисахарида мелецитозы, а также в другом названии рафинозы — мелитриоза.

Очень интересно строение встречающихся в природе циклодекстринов — макроциклов из шести, семи или восьми остатков глюкозы. Циклодекстрины образуются при ферментативном гидролизе крахмала — полисахарида $(C_6H_{10}O_5)_n$. При обычном же гидролизе горячей водой образуются линейные осколки — декстрины (лат. dexter — правый, по направлению вращения плоскости поляризации света). Особенно быстро гидролиз крахмала идет под действием фермента слюны пталина (греч. ptyalin — слюна). Именно поэтому кусочек черного хлеба во рту быстро становится сладким. Одна из фракций крахмала называется амилопектином. По-гречески rektos — студнеобразный; пектинами называются природные углеводы (их много в ягодах и фруктах), имеющие студнеобразную консистенцию и применяемые для изготовления желе. Вещества, содержащие разветвленные цепи из остатков глюкозы, называются декстранами, их молекулярная масса может достигать десятков миллионов! Частично гидролизованные декстраны используются как заместители



ШКОЛЬНЫЙ КЛУБ

ли плазмы крови (препарат полиглюкин).

Слизистую консистенцию имеют и мукополисахариды (от лат. mucos — слизь), в составе которых содержатся также аminosахара и уроновые кислоты. К мукополисахаридам относятся гепарин и гиалуриновая кислота. Гепарина много в сердце, мышцах, печени, откуда и его название (на латыни печень — hepar, отсюда и гепатит). Уже ничтожные количества гепарина предотвращают свертывание крови, то есть он служит природным антикоагулянтом (лат. coagulatio — сгущение, свертывание). Гиалуриновая кислота содержится в стекловидном теле глаза (греч. hyalos — стекло) и в синовиальной жидкости суставов. Именно в этой жидкости возникают кавитационные пузырьки, из-за которых суставы могут щелкать (подробнее см. «Химию и жизнь» № 4 за 2001 год).

К высокомолекулярным полисахаридам относится также целлюлоза (клетчатка) — главная составная часть растительных клеток (лат. cellula — клетка, отсюда и целлофан, и целлулоид, и целлюлит). Для получения искусственных волокон целлюлозу сначала превращают в растворимые ксантогенаты (греч. xanthos — желтый), из которых готовят вискозные растворы (от лат. viscosus — вязкий).

Тот же состав, что у крахмала и целлюлозы, имеют содержащиеся в лишайниках полисахариды лишайник (лат. lichen — лишайник) и инулин, который в больших количествах (более 10%) содержится в клубнях девясила высокого (*Inula helenium*), а также георгинов, цикория, земляной груши (топинамбура). Инулин относится к фруктанам, то есть состоит в основном из остатков фруктозы, и потому рекомендуется диабетикам.