ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Ольга Чигвінцева, Ірина Рула, Юлія Бойко

Органічна хімія. Ациклічні сполуки. Частина ІІІ.

Навчальний посібник

Дніпро, 2025

УДК 54(075)
Ч-58

Рекомендовано до друку вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол №5 від 27.02.2025 р.)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Варгалюк В.Ф. - д.х.н., професор кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії (ДНУ ім. О. Гончара)

Штамбург В.Г. - д.х.н., професор кафедри органічної хімії (ННІ "Український державний хіміко-технологічний університет" Українського державного університету науки і технологій)

Крамарьов С.М. - д.с.-г.н., професор, завідувач кафедри агрохімії (ДДАЕУ)

Чигвінцева О., Рула І., Бойко Ю. Органічна хімія. Ациклічні сполуки. Частина ІІІ: навч. посіб. Дніпро, 2025. 761 с.

ISBN 978-617-8139-96-4

© Ольга Чигвінцева, Ірина Рула, Юлія Бойко, 2025

ВСТУП

Органічна хімія займає ключове значення у ряді дисциплін, які вивчаються майбутніми фахівцями в агрономічній галузі. Адже більшість процесів, які відбуваються у живих організмах як рослинного так і тваринного походження, мають у своїй основі взаємодію органічних речовин між собою, зокрема, енергетичний та пластичний обміни речовин. Крім того, знання органічної хімії – це необхідна складова світогляду сучасної людини, так як більшість речовин, що оточують нас у побуті, мають органічне походження. Тому засвоєння органічної хімії є базисом для оволодіння у подальшому фаховими дисциплінами, а також необхідними професійними навичками.

Навчальний посібник “Органічна хімія. Ациклічні сполуки. Частина ІІІ” з дисципліни “Хімія” призначений для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 201 “Агрономія” ОПП “Агрономія”.

У посібнику закономірно розкривається 26 тем, починаючи з теорії будови органічних сполук О.М. Бутлерова та сучасних уявлень про хімічні зв’язки і завершуючи полісахаридами. Таке послідовне викладання матеріалу допоможе здобувачам вищої освіти засвоїти матеріал та отримати необхідні компетенції при вивченні дисципліни “Хімія”.

Кожна тема містить опис класу органічних сполук за схемою: літературні джерела, класифікація, ізомерія та номенклатура, фізичні та хімічні властивості, добування, застосування, а також окремі представники. За допомогою QR-кодів, які є у кожній темі, здобувачі вищої освіти зможуть дізнатись багато цікавого і корисного для подальшого навчання. Усі розділи містять комплект тестових завдань для самоконтролю та QR-коди, які містять посилання на інтерактивні вправи, що сприятиме кращому засвоєнню матеріалу.

Колектив авторів доклав багато зусиль, щоб зробити навчання не лише корисним, але і приємним та цікавим.

Бажаємо успіхів у навчанні!

Тема 1.
Теорія хімічної будови органічних речовин О.М. Бутлерова

План

1. Хімія як розділ природознавства. Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії
2. Добутлеровські теорії систематики органічних сполук
3. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова
4. Сировина органічного синтезу
5. Ізомерія органічних сполук
6. Гомологія органічних сполук
7. Уявлення про будову органічних сполук з точки зору електронної теорії
8. Класифікація органічних речовин
9. Похідні вуглеводнів та найпростіших гетероциклічних сполук
10. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 5-20.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 16-26.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 5-14.

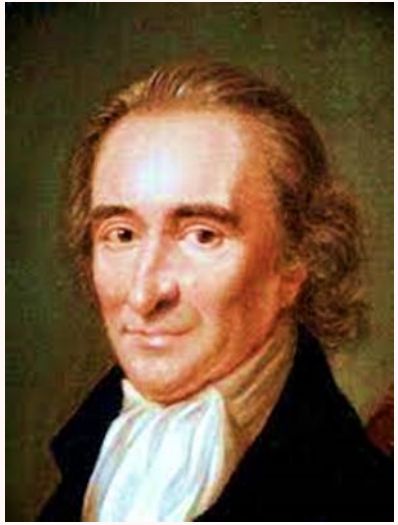
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 5-16.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 7-15.

Хімія як розділ природознавства

“Матерія це те, що, діючи на наші органи чуття, викликає відчуття. Матерія є об’єктивна реальність, яка дається нам у відчуттях. Матерія – філософська категорія для позначення об’єктивної реальності незалежно від нашої свідомості” (П.А. Гольбах). Розрізняють дві форми існування матерії: речовина і поле. ***Речовина*** – це конкретний вид матерії, що має певні фізичні властивості і власну масу (масу спокою). ***Поле*** на відміну від речовини не має маси спокою і являє собою потік квантів. Поля забезпечують певну взаємодію між різноманітними частками та тілами.

Матерія невід’ємно пов’язана з рухом, про який Ф. Енгельс (“Анти-Дюрінг”) писав: *“Матерія неможлива без руху, так як рух без матерії, тобто рух є спосіб існування матерії. Під рухом розуміють всі зміни, які виникають в природі, починаючи від простого переміщення тіл у просторі і закінчуючи мисленням”*.



Поль Анрі Гольбах (08.12.1723 – 21.01.1789 рр.) французький філософ, письменник

Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

Існує п’ять основних форм руху: механічний, фізичний, хімічний, біологічний, суспільний. ***Хімія – це наука, яка вивчає хімічну форму руху матерії та перехід її в інші форми, властивості речовин та їх перетворення***. Хімію можна назвати наукою про речовини та їх перетворення. Таке визначення відразу охоплює величезне коло предметів та явищ. Адже все, що нас оточує, відноситься до речовин. Очевидно, що всі ці речовини не в стані спокою, вони перебувають в постійному русі, підлягають безперервним змінам, іноді дуже швидко, а іноді так повільно, що ми їх не помічаємо.

Коли була відкрита та вивчена велика кількість різноманітних сполук, виникла необхідність в їх визначенні та класифікації. В середині XVII ст. німецький хімік І. Юнгіус та англійський хімік Р. Бойль сформулювали поняття елемента. ***Елементами*** вони назвали прості речовини, які не розкладаються на більш прості. Із окремих елементів утворюються сполуки. Елементів порівняно небагато – зараз їх існує трохи більше ста. І є серед них один, гідний особливого шанування.

Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

Ні, це не Аурум, “цар металів”, що претендував на роль володаря душ людських. І не Ферум, який дозволило людині вибратись із кам’яного віку. Навіть не Уран, розщеплення якого відкрило вік атомний. Ні! Йдеться про звичайний Карбон, із якого майже цілком складається не тільки кам’яне та деревне вугілля, але і вся жива природа. Ось чому Карбону, патріарху органічних речовин, елементу життя, ми віддали першість серед сотень інших.

Найважливіші причини виділення органічної хімії в окрему науку:

1. Число відомих органічних сполук (більше трьох мільйонів) значно перевершує число сполук всіх інших елементів періодичної таблиці Д.І. Менделєєва. Це пояснюється особливою здатністю елемента Карбону давати сполуки, які містять безліч атомів Карбону, зв’язаних у ланцюги та цикли.

2. Органічні речовини відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності організмів.

3. Існує різниця у властивостях органічних та неорганічних сполук. Тому виникла потреба в створенні спеціальних методів дослідження органічних сполук.

Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

Термін “*органічна хімія*” вперше запровадив у 1806 р. шведський хімік Я. Берцеліус. Вважалось, що всі органічні речовини мають одну дуже важливу особливість. Думали, що вони утворюються тільки під дією особливої “*життєвої сили*”, яка існує лише в живій природі: в організмі тварин і в рослинах. “Грубі та ниці неорганічні сили” начебто не в змозі створювати органічні сполуки. Ці уявлення переважали до початку XIX століття.

Я. Берцеліус – один із головних прибічників теорії життєвої сили – писав у 1815 р.: *“Коли ми розглядаємо наш організм як машину, то які б знання про його будову ми не мали, як би глибоко не розуміли взаємодію речовин однієї з одною, причина більшості явищ в живому організмі залишається так глибоко прихована від нас, що ми, певно, не зможемо виявити її”*. Цю приховану причину ми називаємо “*життєвою силою*”.

Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

Викликає інтерес ще одне трактування предмета органічної хімії: *“Органічна хімія може звести з розуму. Вона являє собою первозданний тропічний ліс, повний несподіванок, непролазні хащі без кінця та краю, куди страшно зайти”*, – писав Ф.Велер Я. Берцеліусу у 1838 р. До слів цього хіміка слід поставитись з повною довірою, адже саме він завдав першого удару по глибоко невірній віталістичній теорії, синтезувавши у 1828 р. в лабораторії продукт життєдіяльності живого організму – сечовину. Це було справжньою хімічною сенсацією того часу. Однак, прихильники “*життєвої сили*” – віталісти, оголосили сечовину покидьком організму і продовжували стверджувати, що більш складні органічні речовини можуть бути утворені тільки в живому організмі. Але у 1845 р. німецький хімік М. Кольбе синтезував із деревного вугілля, сірки, хлору та води оцтову кислоту. У 1851 р. француз П. Бертло при температурі червоного розжарювання із етилового спирту та оцтової кислоти синтезував бензен, фенол, нафталін.

Короткий історичний огляд розвитку органічної хімії

Особливе значення для спростування віталізму мали роботи П. Бертло по синтезу основних компонентів тваринного жиру. В 1860 р. ним при нагріванні гліцерину з жирними кислотами були утворені тристеарин, трипальмітин, триолеїн.

У 1961 р. хімік О.М. Бутлеров синтезував, діючи вапняною водою на параформальдегід, цукристу речовину, названу ним метиленітаном. Стало ясно, що для утворення органічних речовин ніякої "*життєвої сили*" не потрібно, необхідні сили тільки хімічні та фізичні плюс вміння, знання та нескінченне терпіння експериментаторів.

Ф. Енгельс високо оцінив досягнення хімії. В "Діалектиці природи" він писав: "*Завдяки створенню неорганічним шляхом таких хімічних сполук, які до цього часу синтезувались тільки в живому організмі, було доведено, що закони хімії мають ту ж силу для органічних тіл, як і для неорганічних і тим самим була заповнена значна частина тієї начебто навіки нездоланної безодні між неорганічною та органічною природою, яку визнавав ще Кант*"

Добутлеровські теорії систематики органічних сполук

В першій половині XIX століття панувала теорія радикалів, яка належала видатному хіміку того часу Я. Берцеліусу. Він припускав, що сили, які зв'язують атоми в сполуці, носять електричний характер, але конкретна модель цієї взаємодії була у нього невірною. Тому до кінця 40-х років VIII ст. уявлення Я. Берцеліуса були відкинуті.

Великий вплив на визнання ***теорії радикалів*** зробили німецькі хіміки Ю. Лібіх та Ф. Велер, які звернули увагу на те, що в багатьох сполуках виявляється одна й та ж група атомів, яка в хімічних реакціях нібито переходить без змін із однієї сполуки в іншу (CH_3–, C_2H_5– та ін.). Такі групи атомів були названі "***радикалами***". Результати досліджень цих вчених були сприйняті як доказ того, що органічні речовини складаються із радикалів.

Вирішальним ударом по теорії радикалів стало відкриття французом Ж.Б. Дюма хімічних реакцій, при яких легко змінюються деякі із звичайних радикалів. Теорія Ж.-Б. Дюма дістала назву ***теорії механічних типів***. Він проводив аналогію між вуглеводнями і будівлею, спорудженою із цегли.

Добутлеровські теорії систематики органічних сполук

Щоб будівля органічної молекули не зруйнувалась треба, прибираючи цеглину Гідрогену, класти на місце цеглину інших елементів, наприклад, Хлору. Однак, теорію Дюма неможливо було розповсюджувати на широке коло органічних сполук. Останніх з'являлось все більше і більше. Необхідно було знайти допустимий принцип їх класифікації, а також класифікації органічних реакцій. Такий принцип з застосуванням як ідеї типів, так і ідеї радикалів і був запропонований на початку 50-х років XIX століття французьким хіміком Жераром. Він розглядав органічні сполуки як утворені із простих неорганічних сполук:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

шляхом заміни в них Гідрогену на ті чи інші радикали. При заміщенні на вуглеводневі радикали Гідрогену в типі водню утворюються вуглеводні, в типі HCl – хлорпохідні, в типі води – спирти та прості ефіри, в типі амоніаку – аміни.

Добутлеровські теорії систематики органічних сполук

В багатьох випадках теорія типів дозволяла навіть передбачити хімічні властивості та методи утворення нових сполук. Однак із розвитком науки нагромаджувалось все більше й більше даних, які не вкладались в систему. Часто речовини вступали в реакції, характерні відразу для декількох типів; для однієї і тієї ж речовини припадало декілька формул. Наприклад, переконаний прихильник теорії типів німецький хімік Ф.-А. Кекуле, щоб пояснити всі реакції звичайної оцтової кислоти, писав для неї цілих вісім формул.

В середині минулого століття в органічній хімії накопичилось безліч фактів про хімічні та фізичні властивості, реакції та перетворення величезної кількості органічних сполук. Але теорії, спроможної привести в систему море нових фактів, практично не існувало. Ще претендувала на цю роль теорія типів, що вичерпала себе, але практично хіміки вели свої дослідження майже наосліп, не знаючи природи речовин, з якими працюють, часто не розуміючи реакцій, які призводять до їх утворення.

Добутлеровські теорії систематики органічних сполук

В 1853 р. англієць Е. Франкленд, вивчаючи органічні сполуки металів, знайшов, що кожний метал з'єднується з строго визначеним числом органічних радикалів. Число це назвали "валентністю", а з часом встановили, що для Карбону воно дорівнює чотирьом. Відкриття валентності примушувало думати, що атоми в молекулі зв'язані не як попало, а в строгому порядку, який в подальшому почали називати будовою молекул. Перші уявлення про хімічні зв'язки були виказані майже одночасно у 1858 р. Ф.-А. Кекуле і А. Купером.

В 60-х роках XIX століття розвиток органічної хімії підійшов до межі, коли з'явилась необхідність в узагальненні всіх знань про величезну кількість органічних сполук та їх властивостей, виникла потреба в розробці теорії, яка б пояснила зв'язок між будовою молекул і властивостями речовин, а також дозволила б провести систематизацію відомих тоді сполук. Без такої теорії подальший розвиток органічної хімії став неможливим. Таку теорію і створив в 1861 р. хімік О.М. Бутлеров. З цього часу починається новий період в розвитку органічної хімії, який ознаменувався блискучими успіхами в науці та хімічній промисловості.

Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова

У квітні 1861 р. О.М. Бутлеров написав статтю “Про хімічну будову речовин”, яку зачитав 19 вересня 1861 р. на з’їзді німецьких лікарів та природознавців, що відбувся в м. Шпейєрі.

В доповіді О.М. Бутлеров пропонує відмовитись від теорії типів у всіх її різновидах, пояснює, що треба розуміти під хімічною будовою; висловлює основне положення теорії хімічної будови, що відрізняє її від всіх попередніх поглядів і намічає способи визначення будови; говорить про форму та зміст формул хімічної будови.

Основні положення та поняття теорії хімічної будови утворюють стрункy логічну систему, без якої неможлива робота сучасного хіміка-органіка.

Олександр Михайлович Бутлеров (1828-1886 рр.) видатний хімік

Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова

Основні положення та поняття теорії хімічної будови органічних сполук:

1. Атоми в молекулах з'єднані один з одним попарно хімічними зв'язками у відповідності з їх валентністю;

2. Молекули мають визначений порядок (або послідовність) в розподілу зв'язків між атомами, тобто визначену хімічну будову;

3. Властивості хімічних сполук залежать від хімічної будови їх молекул; із цього положення випливає ряд висновків:

а) вивчаючи властивості речовин, можна скласти уявлення про їх хімічну будову, а знаючи хімічну будову навіть неодержаних речовин, можна передбачити, які вони матимуть властивості;

б) причиною ізомерії є різниця в хімічній будові речовин, що мають однаковий склад;

в) формули хімічної будови дають уявлення і про властивості сполук.

4. Атоми в молекулах впливають один на одного, ця дія неоднаково позначається на властивостях атомів одних і тих же елементів, якщо хімічна будова молекул різна.

Сировина органічного синтезу

Джерелами органічного синтезу переважно є матеріали, що містять Карбон, які добувають із надр землі, а саме: кам'яне вугілля, нафта та природний газ.

Кам'яне вугілля являє собою суміш органічних сполук складної будови, які містять, крім Карбону, Гідрогену, Оксигену, Нітроген і Сульфур. Близько 200 років тому кам'яне вугілля почали використовувати для отримання коксу, необхідного для розвинутої металургійної промисловості замість деревного вугілля. При коксуванні, яке складається з пірогенетичної обробки вугілля без доступу повітря при 1273-1473 К, крім твердого залишку – коксу, утворюються рідкі та газоподібні речовини. Коксовий газ, який утворюється в кількості 15-20 % від маси кам'яного вугілля, переважно складається із водню та метану, а також невеликої кількості (близько 2,5 %) етилену. На основі ароматичних сполук, що побічно утворюються при коксуванні, і почала розвиватись промисловість органічного синтезу. В свою чергу, коксовий газ почали застосовувати не тільки як паливо, а й для утворення водню і етилену.

Сировина органічного синтезу

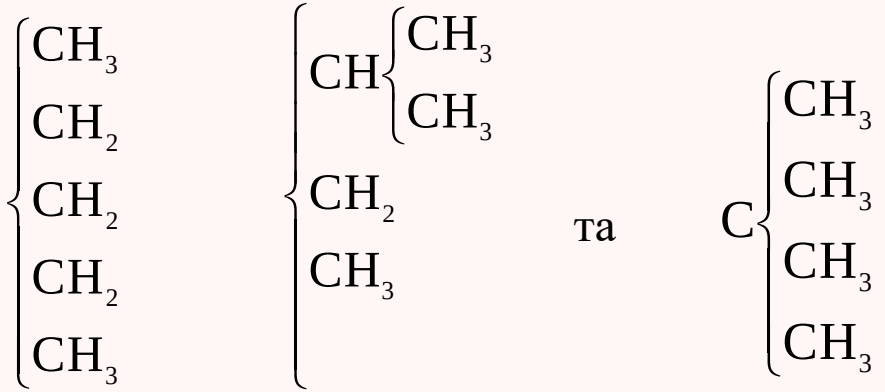
За останні десятиліття сталося поступове перебазування органічного синтезу з кам'яновугільної на нафтову сировину. Це було обумовлено більш високою економічністю добування та переробки нафти і природного газу, а отже, зниженням вартості утворюваної органічної сировини. Крім того, зростаюча потреба в парафінах, олефінах, ароматичних вуглеводнях не могла бути повністю задоволена коксохімічною промисловістю. Поряд із вдосконаленням і розробкою нових методів переробки сировини відбувається відкриття і впровадження вуглеводнів, які направлені на поповнення дефіциту найбільш цінних продуктів.

Ізомерія органічних сполук

Хімікам були давно відомі речовини, що мають однаковий склад, але різні властивості. Такі речовини отримали назву ізомерів, тобто речовин, які складаються з однакових частин. Пояснення причин ізомерії було дуже важким завданням, що стояло перед вченими більш 30 років. Тільки О.М. Бутлерову вдалось вперше пояснити це явище. Відповідно його теорії, хімічні властивості речовин визначаються їх складом та будовою. Різницю у властивостях двох або більше органічних речовин, що мають однаковий склад, можна пояснити різницею в їх хімічній будові. Таке геніально просте вирішення проблеми ізомерії намічене О.М. Бутлеровим ще у 1862 р. в статті “Про різні пояснення деяких випадків ізомерії”. На основі праць Бутлерова стало можливим систематичне і вичерпне виведення структурних формул органічних сполук, що відповідають емпіричній формулі. Схема таких висновків, що базується на поняттях хімічної будови молекул і валентності елементів, була дана Бутлеровим у 1864 р.

Ізомерія органічних сполук

Застосовуючи цю схему, він прийшов до висновку про існування трьох ізомерних пентанів:



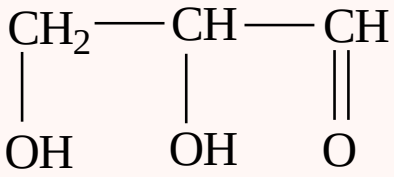
Виведення формул теоретично можливих ізомерів допомогло визначити будову багатьох вже відомих сполук, а в ряді випадків виявити тотожність речовин, що вважались раніше різними; він полегшив планомірний синтез органічних сполук і, що особливо важливо, дозволив виявити факти, які суперечать теорії і призводять до її подальшого розвитку.

Ізомерія органічних сполук

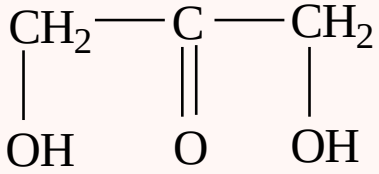
Серед органічних сполук зустрічаються такі основні класи ізомерії.

1. ***Карбоновий скелет ізомерів однаковий***

А. Однакова і функціональна група



гліцериновий альдегід

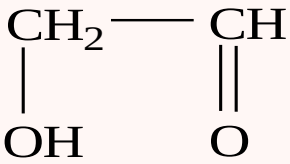


діоксіацетон

Б. Різна функціональна група ізомерів

CH_3COOH

оцтова кислота

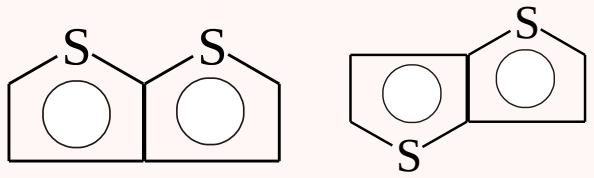


гліколевий альдегід

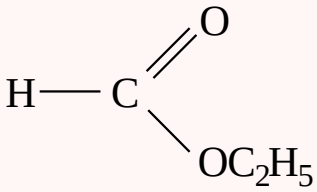
Ізомерія органічних сполук

2. Ізомери відрізняються будовою карбонового скелету молекул

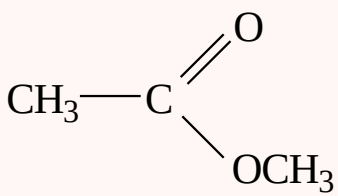
А. Ізомери мають спільне карбонове ядро:



Б. Метамерія сполук, що містять різні вуглеводневі радикали, зв'язані через гетероатом. Класичним прикладом метамерів можуть служити етилформіат та метилацетат:



етилформіат



метилацетат

В. Структурно-іонізаційна ізомерія, до якої може бути віднесена і стехіометрія, пов'язана з утворенням ізомерних речовин за іонним типом:

$[CH_3NH_3]^+[HCOO]^-$
форміат метиламонію

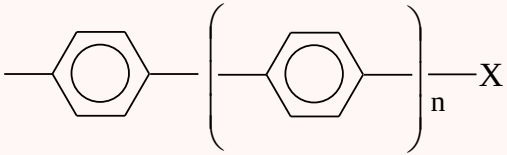
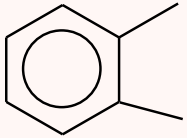
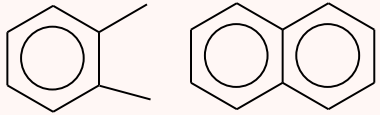
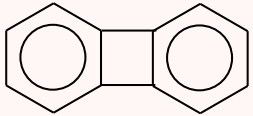
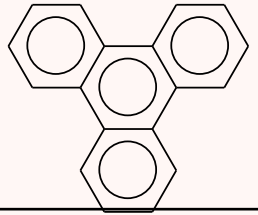
$[NH_4]^+[CH_3COO]^-$
ацетат амонію

Гомологія органічних сполук

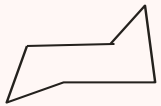
Гомологами, називають функціонально тотожні сполуки, що відрізняються структурно за певним модулем ***U***, зв'язаним ***n*** разів (від грецьк. "*homologos*", "*homos*" – подібний, схожий та "*logos*" – слово, закон)

Модуль	Гомологія	Приклади
- CH_2 -	Проста лінійна	Нормальні спирти $CH_3(CH_2)_nOH$, кислоти $CH_3(CH_2)_nCOOH$
	Впровадження	Ряд α, ω - дикарбонових кислот $(CH_2)_n$ (COOH, COOH)
	Циклічна	Циклоалкани $(CH_2)_n$ (CH_2, CH_2)
- HCOH -	Карбінологія	Вуглеводи $CH_2OH(CHOH)_nCHO$
- HC = CH -	Вінілогія	R - $(HC = CH)_n$ - X

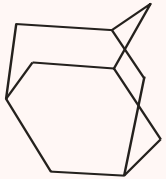
Гомологія органічних сполук

Модуль	Гомологія	Приклади
	Фенілогія	
	Феніленологія а) лінійна	
	б) циклі	 

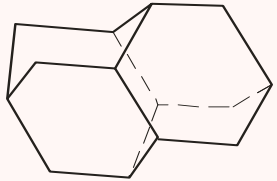
Своєрідний гомологічний ряд, який починається циклогексаном, і містить адамантан, нещодавно синтезований конгресан та інші “алмазоподібні” структури



циклогексан



адамантан



конгресан

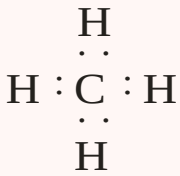
Уявлення про будову органічних сполук з точки зору електронної теорії

В хімічних перетвореннях, а також при утворенні хімічних зв'язків беруть участь електрони, що знаходяться на зовнішній електронній оболонці. Атом Гідрогену може мати на своїй зовнішній оболонці лише два електрони, атоми C, N, O, F, що знаходяться в другому періоді таблиці Д.І. Менделєєва, можуть мати на своїй зовнішній електронній оболонці (2-й квантовий шар, n = 2) вісім електронів, атоми Силіцію, Фосфору, Сульфуру та Хлору (3-й квантовий шар, n = 3) можуть мати до 18 електронів на своїй зовнішній оболонці.

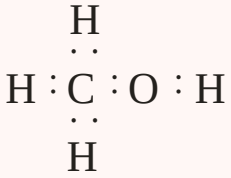
Існують два типи хімічного зв'язку: іонний та ковалентний. Внаслідок того, що атом Карбону має порівняно великий потенціал іонізації і малу спорідненість до електрона, органічні сполуки дуже рідко мають іонні зв'язки. Для них характерний ковалентний зв'язок; в його утворенні беруть участь два електрони, які знаходяться в полі двох ядер, пов'язаних цим зв'язком.

Уявлення про будову органічних сполук з точки зору електронної теорії

Атоми, що входять до складу органічних сполук, завжди мають заповнену зовнішню оболонку. Якщо позначити валентні електрони крапками, формули органічних сполук будуть мати такий вигляд:



метан



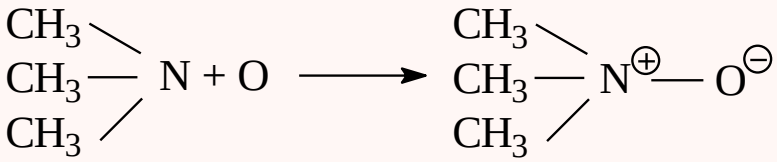
метиловий спирт

Для того, щоб відобразити участь кожного атома в утворенні октету, електрони різних атомів можна позначити різними значками – крапками, хрестиками, кружечками.

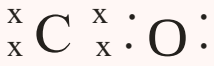
Ковалентні зв’язки можуть утворитись не тільки в тих випадках, коли атоми дають по одному електрону для виникнення зв’язку, але й тоді, коли обидва електрони до утворення зв’язку належали одному атому як неподілена електронна пара.

Уявлення про будову органічних сполук з точки зору електронної теорії

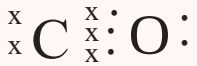
Атом, що надає електронну пару при утворенні ковалентного зв'язку, називається ***донором***, а атом, що має вільну орбіту, називається ***акцептором***. Такого типу ковалентний зв'язок називається ***донорно-акцепторним***. При утворенні зв'язку атом-донор електронів заряджається позитивно, а атом-акцептор – негативно:



Донорно-акцепторні зв'язки часто називають також координаційними або семиполярними зв'язками. Вони можуть виникати не тільки між різними молекулами, але й всередині однієї і тієї ж молекули. Наприклад, карбон (II) оксид має не подвійний зв'язок між атомами Карбону та Оксигену (а), а потрійний (б):



а



б

Полярність ковалентних зв’язків та органічних молекул

Ковалентні зв’язки можуть бути ***полярними*** і ***неполярними.*** Полярними є такі зв’язки, в яких центри ваги позитивних та негативних зарядів не співпадають. Більшість ковалентних зв’язків в органічних сполуках є полярними; неполярні зв’язки виникають між однаковими атомами в цілком симетричних молекулах, в яких центр симетрії збігається з серединою розглянутого зв’язку, наприклад, зв’язки С–С в таких сполуках: CCl_3–CCl_3, CH_3–CH_3. Полярність зв’язку характеризується дипольним моментом, який є векторною величиною. Негативний кінець диполя знаходиться в напрямку більш електронегативного атома.

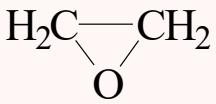
Електронегативність є міра здатності атомів в ковалентному зв’язку притягувати до себе електрони зв’язку. Електронегативність атомів тим більша, чим вище і правіше знаходиться елемент в головних періодах таблиці Д.І. Менделєєва. Внаслідок цього дипольний момент зв’язку С–N менший за С–О, а останній менший за дипольний момент зв’язку С–F. Полярність кратних зв’язків більша, ніж простих; дипольний момент зв’язку С=О значно більший, ніж зв’язку С–О, C N – значно більший, ніж С=N і тим більше С–N. Електронегативність атома Карбону тим більша, чим більша частка *s*-шару в його гібридній орбіті, тому полярність зв’язку Csp–Н більша за Csp^2–Н, полярність зв’язку Csp^3–Н є найбільшою серед усіх зв’язків С–Н.

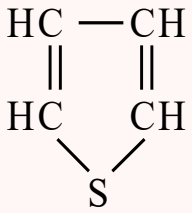
Класифікація органічних речовин

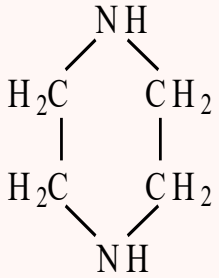
Сучасна класифікація органічних речовин базується на теорії хімічної будови.

Класом органічних сполук, покладеним в основу класифікації, прийнято вважати вуглеводні; всі інші сполуки розглядаються як їх похідні.

Одначе кількість відомих сполук, в молекули яких входять кільця або цикли, все збільшується і вони складаються не тільки з атомів Карбону, але й містять атоми інших елементів. Такі сполуки виявилось важко класифікувати як похідні вуглеводнів. Тому їх класифікують по циклах, що входять в їх молекули, причому в основу цієї класифікації покладені найпростіші циклічні системи, в яких атоми, що утворюють кільце, зв'язані поза кільцем тільки з атомами Гідрогену, наприклад:







Похідні таких сполук можуть бути виведені шляхом заміщення атома Гідрогену на інші атоми або радикали.

Класифікація органічних речовин

Ациклічні сполуки, які по-іншому названі аліфатичними або сполуками жирного ряду. Сюди належать всі вуглеводні та їх похідні, що не містять в молекулах кілець або циклів, а тільки так звані "*відкриті ланцюги*" атомів Карбону. Назва "*жирний ряд*" є застарілою, хоча все ще часто вживається і виникла від того, що до цього класу сполук належать природні жири. Ациклічні сполуки розподіляються на похідні вуглеводнів гомологічного ряду метану загальної формули C_nH_{2n+2} і на сполуки інших гомологічних рядів, ізологічних даному, тобто тих, що містять в молекулах подвійні або потрійні зв'язки атомів Карбону.

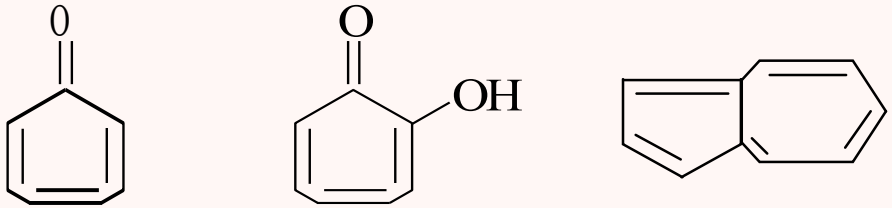
1. Ізоциклічні сполуки, які називають також карбоциклічними, містять в молекулах кільця (цикли із атомів Карбону). Цю групу сполук розподіляють на два ряди:

А. Ряд аліциклічних сполук, куди відносять усі ізоциклічні сполуки, за винятком бензолу та його похідних. В ряду аліциклічних сполук розрізняють:

- насичені аліциклічні сполуки або циклопарафіни та їх похідні;
- ненасичені аліциклічні сполуки, що містять цикл або подвійні чи потрійні карбон-карбонові зв'язки в боковому ланцюгу.

Класифікація органічних речовин

Б. Ряд ароматичних сполук, який виділяється через певні хімічні особливості речовин, що до них належать. Для сполук цього ряду характерна присутність в молекулі циклічної групи із шести атомів Карбону, що знаходяться в другому валентному стані. Найбільш простим із ароматичних сполук є вуглеводень формули C_6H_6, що називається бензеном. Існують також небензольні ароматичні сполуки, прикладами яких можуть бути тропон, трополон чи азулен:



3. Гетероциклічні сполуки. Це сполуки, що містять в молекулі гетероциклічні кільця, тобто, кільця, складені не тільки із атомів Карбону, але які включають також атоми яких-небудь інших елементів (гетероатоми, від грецького слова *гетерос* - інший). Найчастіше в утворенні циклічних кілець беруть участь атоми Нітрогену, Сульфуру, Оксигену.

Похідні вуглеводнів і найпростіших гетероциклічних сполук

Наявність в молекулі інших атомів або радикалів (крім вуглеводневих) визначає цілий ряд похідних вуглеводнів:

1. Галогенопохідні вуглеводнів, в них один або декілька атомів Гідрогену заміщені на атоми галогену (Hal-: F-, Cl-, Br-, I-) **R-Hal**.

2. Спирти та феноли, містять в молекулі гідроксильну групу -ОН, зв'язану з вуглеводневим радикалом **R-OH, Ar-OH**.

3. Прості ефіри містять Оксиген, зв'язаний з двома вуглеводневими радикалами **R-O-R'**.

4. Альдегіди і кетони містять в молекулі двохатомну групу **=C=O**, яка називається ***карбонільною групою*** або радикалом ***карбонілом***

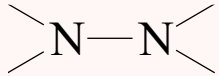
5. Органічні або карбонові кислоти містять в молекулі карбоксильну групу **-COOH** ***складні ефіри (естери):*** **R-COOR'**

Похідні вуглеводнів і найпростіших гетероциклічних сполук

6. Похідні, що містять в функціональній групі один атом Нітрогену. Найважливіші з них:

- первинні, вторинні та третинні аміни, які містять радикали $–NH_2$ (***аміногрупа***), = NH (***іміногрупа***); ≡ N (***нітрилогрупа***).
- нітрили або ціанисті сполуки, що містять одноатомний радикал ціан –C ≡ N.

7. Сполуки, що містять два зв'язаних між собою атоми Нітрогену:

- ***органічні гідразини***, які містять несиметричні залишки молекули гідразину $NH_2–NH_2$, а саме, залишки $–NH–NH_2$ або $=N–NH_2$ (якщо цей залишок пов'язаний із двома вуглеводневими радикалами). Сполуки, в яких група $=N–NH_2$ пов'язана з одним вуглеводневим радикалом, називаються гідразонами.
- ***гідразосполуки***, що містять симетричні залишки –NH–NH– або 

8. Багатоатомні сполуки. Сполуки, в яких два або більше атомів Гідрогену заміщені на однакові або різні атоми чи радикали, (крім вуглеводневих), називаються багатоатомними сполуками. Наприклад, сполука $CH_2(OH)-CH_2(OH)$ є двоатомним спиртом.

Тестові завдання

1. **Бертло вперше синтезував:**

A рослинний жир; **B** глюкозу;

C тваринний жир; **D** сахарозу.

2. **Теорія Дюма отримала назву:**

A теорія хімічних типів; **B** теорія механічних типів;

C теорія фізичних типів; **D** теорія життя.

3. **Атом Карбону в усіх органічних сполуках має валентність:**

A II;

B IV;

C I;

D III.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

4. Ізомери - це речовини, які:

A мають однаковий склад та будову;

B мають однакову будову але різний склад;

C мають однаковий склад але різну будову;

D мають різний склад та будову але є гомологами.

5. Ізомерами є сполуки:

A $CH_3 – O – CH_3$ та C_2H_5OH;

B $CH_3 – O – CH_3$ та CH_3OH;

C $CH_3 – O – CH_3$ та C_2H_5COOH;

D C_2H_5OH та CH_3OH.

Тестові завдання

6. **Гомологи – це сполуки, які:**

   A відрізняються один від одного на одну або декілька гомологічних різниць;

   B відрізняються один від одного на одну гомологічну різницю;

   C мають однаковий склад але різну будову;

   D мають різні функціональні групи але однакові радикали.

7. **Гомологами є сполуки:**

   A $CH_3 – O – CH_3$ та C_2H_5OH;

   B C_6H_5OH та CH_3OH;

   C CH_4 та C_2H_2;

   D C_2H_5OH та CH_3OH.

Тестові завдання

8. Для органічних сполук характерним є тип зв'язку:

A водневий;

B ковалентний неполярний;

C іонний;

D ковалентний полярний.

9. Ациклічні сполуки:

A мають "відкриті" карбонові ланцюги;

B теорія механічних типів;

C мають цікл з атомів карбону;

D мають "закриті" карбонові ланцюги.

10. Група атомів в органічних сполуках, яка зумовлює їх властивості є:

A функціональною;

B біфункціональною;

C радикальною;

D насиченою.

Тема 2. Сучасні уявлення про хімічні зв’язки та механізми

План

1. Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії
2. Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії
3. Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук
4. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 21-30.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 27-70.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 31-77.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 16-51.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 21-83.

Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

Вже доелектронні теорії хімічного зв’язку висунули уявлення про те, що його механізм повинен включати дві протилежні характеристики: дискретність, що відображає цілочисельну валентність атомів і безперервність, яка проявляється в залишковій спорідненості, взаємному впливові віддалених атомів, ароматичності. Перші електронні теорії в хімії, що розглядали електрон у вигляді зарядженої кульки, шукали пояснення дискретності зв’язку в дискретності заряду і маси самого електрона, а пояснення безперервності хімічної взаємодії – в механічних зсувах, переміщеннях електрона. Квантова механіка показала, що даний підхід принципово помилковий, а самому електрону органічно характерні властивості дискретності і безперервності. Засновники квантової механіки Н. Бор, Е. Шредінгер, К. Гейзенберг встановили той фундаментальний принцип, згідно з яким відомості про мікросвіт мають статистичний, імовірнісний характер. Така характеристика має подвійну природу: з одного боку, дослідник завжди має справу з величезними ансамблями часток, для яких відомі лише деякі загальні характеристики і середні становища, з іншого – ймовірний підхід повинен бути застосований і до окремої частки, оскільки дане становище береться у відношенні до всіх можливих.

Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

Атом Карбону входить до складу органічних сполук, перебуваючи в одному із трьох валентних станів. Відповідно до висновків квантової хімії електронною конфігурацією вільного атома Карбону є $1s^2 2s^2 2p^2$. В першому квантовому шарі (головне квантове число n = 1) знаходяться два s-електрони, в другому (n = 2) – також 2s-електрони та 2p-електрони. Валентними є лиш електрони зовнішнього квантового шару. Якби електронна конфігурація представляла валентний стан Карбону, він був би двовалентним. Одначе експериментально на початку другої половини минулого століття встановлена чотиривалентність атома Карбону і якісна рівноцінність чотирьох зв’язків в насичених вуглеводнях. Вирішення цієї суперечності методами квантової хімії призводить до таких уявлень. При переході Карбону у валентний стан відбувається його збудження і перехід одного s-електрона другого квантового шару на підрівень p. Схематично це зображають таким чином (кожна стрілка умовно вказує електрон з певним спіном):

Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

Незбуджений стан				
1	2	2p		
↑↓	↑↓	↑	↑	

Збуджений стан				
1	2	2p		
↑↓	↑	↑	↑	↑

Перехід в збуджений стан потребує витрати енергії, одначе він завжди пов’язаний з утворенням чотирьох валентних зв’язків, що супроводжується виділенням значно більшої кількості тепла, ніж перехід атома в збуджений стан. Відповідно, до, цієї схеми, чотири валентні зв’язки були б нерівноцінними: бо електронні хмари s- та p-електронів різні. Хмара s-електрону має сферичну симетрію (центр сфери збігається з центром ядра), у хмарах p-електронів електронна густина максимальна у двох сферичних областях, що мають вигляд гантелі і розташовані по різні сторони атомного ядра.

Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

Осі трьох хмар р-електронів зображають так, як показано на рис. 2.1.

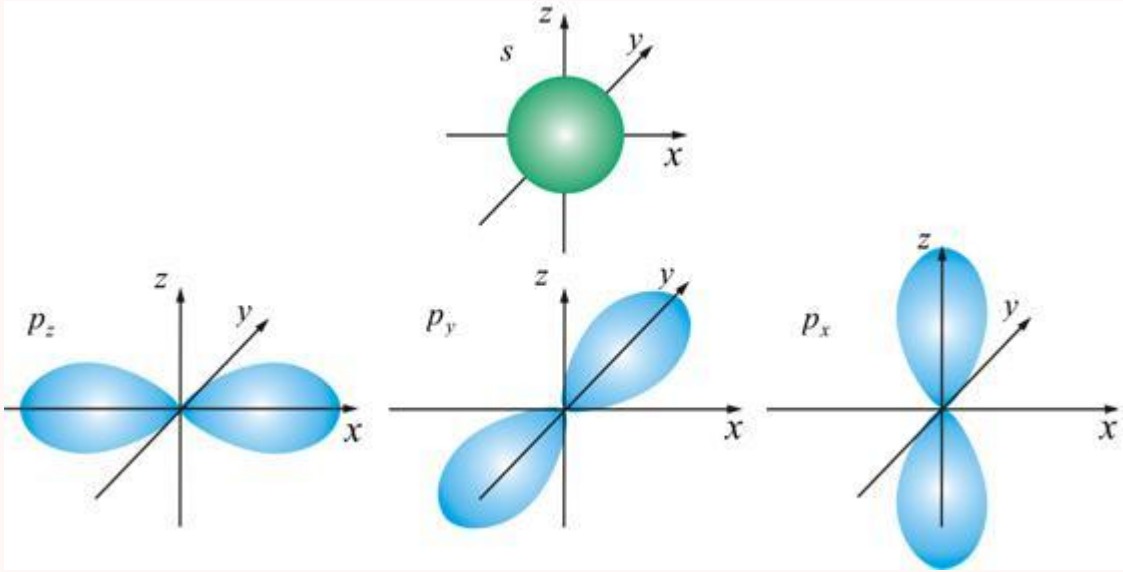


Рис. 2.1. Умовне зображення електронних хмар s- та р-електронів

Уявлення про валентні стани атома Карбону та природу карбон-карбонових зв’язків в органічних сполуках на основі даних квантової хімії

При утворенні валентних зв’язків відбувається не тільки перехід одного 2s-електрона в 2p-стан, але також і гібридизація s- і p-електронних хмар, в результаті якої атом вуглецю переходить в один із можливих конкретних валентних станів. Гібридна електронна хмара має вигляд, зображений на рис. 2.2.

Рис. 2.2. Утворення і форма гібридної sp-електронної хмари

Уявлення про валентні стани атома Карбону

1-й валентний стан (sp³-гібридизація) здійснюється в тому випадку, коли відбувається гібридизація усіх чотирьох хмар валентних електронів Карбону – одного 2s- і трьох 2p-; при цьому утворюються чотири якісно рівноцінні гібридні електронні хмари, кожна з яких складається із 1/4 s-хмари і 3/4 p-хмари. Гібридні електронні хмари розташовані у просторі симетрично під кутом 109°28' відносно одна одної – тетраедричне розташування (рис. 2.3). При перекриванні гібридних електронних хмар Карбону з електронними хмарами валентних електронів других атомів між ними виникає σ- ковалентний зв'язок. Електрони σ-зв'язку знаходяться у полі дії двох ядер і найбільша густина електронної хмари знаходиться між ядрами. Хмара σ-зв'язку має осьову симетрію, а лінія, проведена через вказані ядра, є віссю симетрії, що зв'язує електронні хмари. На рис. 2.4 дається схематичне зображення форми перекривання s-хмари атома Гідрогену і гібридної хмари Карбону при утворенні σ-зв'язку.

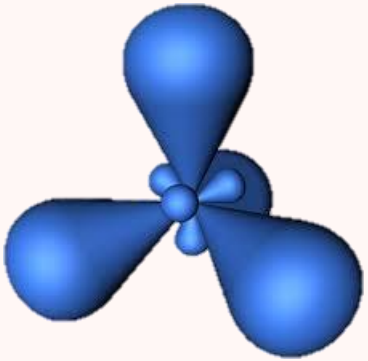


Рис. 2.3. Схематичне зображення розміщення і форми чотирьох електронних хмар при sp³-гібридизації

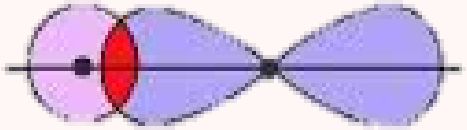


Рис. 2.4. Схематичне зображення перекривання s- і p-електронних хмар при утворенні σ-зв'язку

Уявлення про валентні стани атома Карбону

Другий валентний стан (sp^2-гібридизація) здійснюється у тому випадку, коли при утворенні гібридної електронної хмари беруть участь в збудженому атомі лише одна s- та дві p-електронні хмари атому Карбону. Утворені гібридні хмари мають характер sp^2-гібридних електронних хмар. Так як в гібридизації беруть участь в сумі три електронні хмари, утворюються три гібридних sp^2-електронні хмари, осі яких розміщені в одній площині під кутом 120°; вони беруть участь в утворенні трьох σ-зв'язків. Р-електрон, що залишився, має хмару у вигляді гантелі і вісь його хмари спрямована перпендикулярно площині, в якій розміщені три σ-зв'язки. Електронна хмара цього p-електрона перекривається з хмарою електрона сусіднього карбонового атома, що знаходиться в sp^2-стані, з утворенням зв'язку, який називається π-зв'язком. Це перекривання є найбільшим, коли осі p-електронних хмар паралельні. В подвійному зв'язку другий зв'язок, згідно з висновками квантової механіки, має найбільшу густину електронної хмари не по лінії зв'язку, а розподілений симетрично відносно двох взаємно перпендикулярних площин, що проходять через пряму, яка з'єднує центри атомів. Форма перетину хмар p-електронів, що називаються π-електронами, коли вони беруть участь в утворенні подвійного зв'язку, наведена на рис. 2.5.

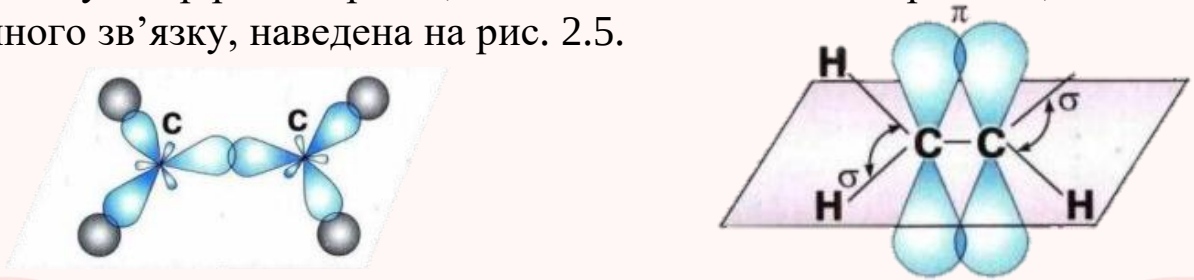
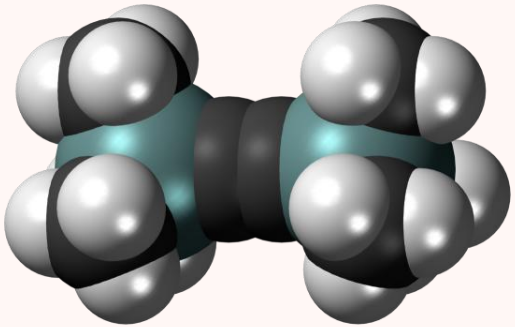
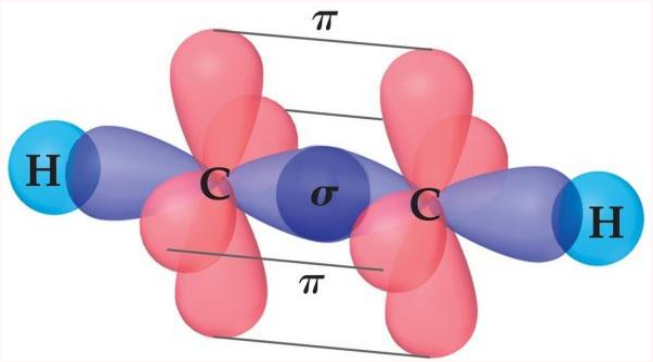


Рис. 2.5. Схематичне зображення молекули етилену

Уявлення про валентні стани атома Карбону

Карбон знаходиться в 3-му валентному стані (sp-гібридизації), якщо в утворенні гібридних електронних хмар беруть участь хмари одного s-електрона і одного p-електрона. При цьому утворюються дві sp-гібридні електронні хмари, осі яких спрямовані відносно одна одної під кутом 180°. Дві хмари p-електронів, що залишились і мають осі спрямовані в двох взаємно перпендикулярних напрямках, утворюють з відповідними p-електронними хмарами сусіднього атома Карбону, який також знаходиться в sp-стані, два π-зв'язки. На рис. 2.6 зображена форма перекривання хмар чотирьох π-електронів при утворенні потрійного зв'язку.





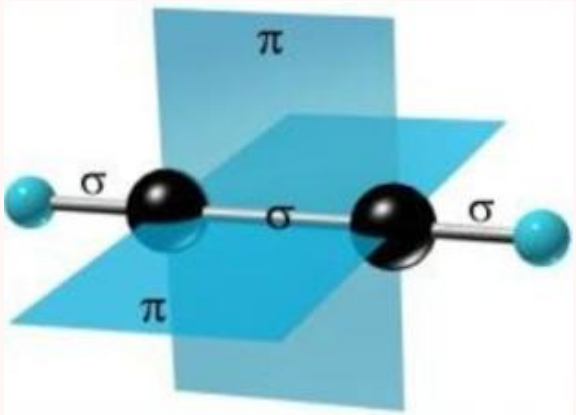


Рис. 2.6. Схематичне зображення молекули ацетилену

Уявлення про валентні стани атома Карбону

Відстань між центрами ядер хімічно зв'язаних атомів – довжина зв'язку – може бути визначена з точністю до 0,01-0,001 Å. Встановлено, що довжина зв'язку може бути подана як сума ковалентних радіусів зв'язаних атомів. Ковалентний радіус Карбону залежить від його валентного стану; чим більша частка s-електронної хмари в гібридній хмарі, тим менше ковалентний радіус.

В таблиці 2.1. приведені довжини деяких ковалентних зв'язків. Осі гібридних електронних хмар, що беруть участь в утворенні валентних зв'язків (валентності атомів), спрямовані від центрального карбонового атома, як вказувалось раніше, під кутами, характерними для кожного валентного стану Карбону. Якщо атом Карбону знаходиться в sp^3-стані, напрямки зв'язків тетраедричні і кут між ними дорівнює 109°28' (тетраедричний кут); якщо атом Карбону знаходиться в sp^2-стані, σ-зв'язки, спрямовані відносно один одного під кутом, приблизно рівним 120°; якщо ж атом Карбону знаходиться в sp-стані, кут між напрямком валентностей складає 180°. C_{sp} – H більша C_{sp^2} – H, за полярність зв'язку C_{sp^3} – H є найбільшою з усіх зв'язків C–H.

Таблиця 2.1. Довжини зв'язків в органічних сполуках

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Сполуки	Довжина зв'зку, Å	Зв'язок
C_{sp^3} – H	1,094	Метан	1,540	$C_{sp^3} – C_{sp^3}$
C_{sp^2} – H	1,084	Етилен	1,332	$C_{sp^2} = C_{sp^2}$
C_{sp} – H	1,064	Ацетилен	1,201	$C_{sp} \equiv C_{sp}$

Уявлення про валентні стани атома Карбону

В ароматичних сполуках карбон-карбонові зв'язки за своїми параметрами займають проміжне положення між зв'язками С–С та С=С. Представлені дані дають можливість прийняти таку схему будови бензену: усі шість атомів Карбону і шість атомів Гідрогену знаходяться в одній площині (експериментальний факт), а хмари π-електронів карбонових атомів перпендикулярні площині молекули (і, відповідно, паралельні один одному).

На рис. 2.7а π-електрони умовно позначені стрілками. Різні напрямки стрілок відображають той факт, що π-електрони сусідніх атомів Карбону розрізняються спінами. Хмара кожного π-електрону перекривається як з хмарою сусіда праворуч, так і з хмарою сусіда ліворуч. Цю особливість хмари π-електронів бензенового кільця, не відображену на рис. 2.7а, можливо побачити, якщо просторову електронну модель молекули бензену спроектувати на площину (рис. 2.7б). Таким чином, кожний атом Карбону бензенового кільця з'єднується зі своїми двома сусідніми не лише σ-, але й π-електронами.

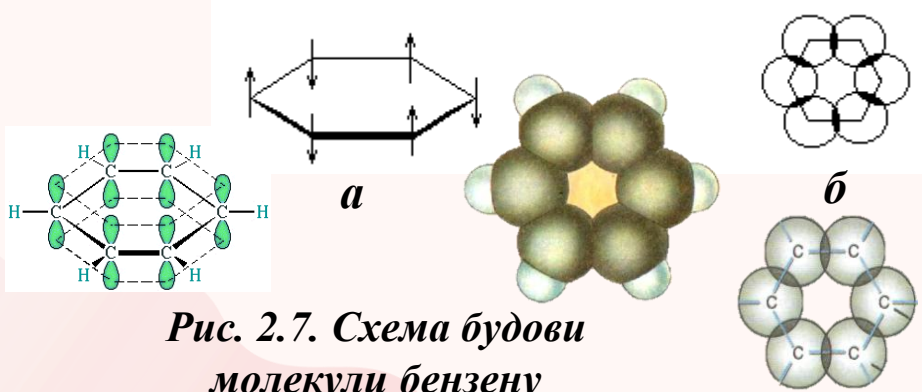


Рис. 2.7. Схема будови молекули бензену

Для характеристики окремих зв'язків в ароматичних сполуках часто використовують поняття кратність зв'язку. Якщо прийняти для зв'язку С–С в етані, що кратність дорівнює 1, то для зв'язку С=С в етилені вона дорівнює 2, тоді кратності зв'язків в ароматичних вуглеводнях будуть проміжними між 1 та 2.

Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії

З точки зору електронної теорії, під механізмом хімічної реакції розуміють спосіб порушення ковалентного зв'язку. Якщо розглядають, як саме проходить процес зруйнування зв'язку, то під механізмом розуміють сукупність станів, що послідовно здійснюються і через які проходить система реагент-реагуюча молекула, перетворюючись в продукти реакції.

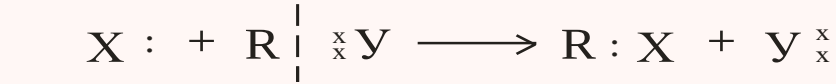
Хімічні реакції класифікують на основі можливих способів порушення зв'язків під час реакції в залежності від типу діючого реагенту.

Розрізняють два основних механізми хімічних реакцій. За одним із них порушення хімічного зв'язку в реагуючій молекулі відбувається без роз'єднання електронної пари, і новий зв'язок утворюється за рахунок обох електронів, що являються до реакції спареними; за другим механізмом відбувається роз'єднання двох електронів зв'язку і нова електронна пара утворюється за рахунок одного електрона реагуючої молекули і одного електрона реагенту.

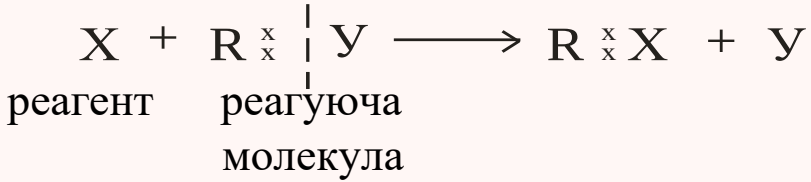
Реакції, що проходять за першим механізмом, називають ***гетеролітичними, або іонними***. Так як іони можуть бути позитивними і негативними в випадку іонного механізму, в свою чергу, можливі два типи реакцій.

Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії

Наприклад, для реакцій заміщення:



(2.1а)



(2.1б)

Реакції, що протікають за другим механізмом, при якому електрони порушеного зв'язку роз'єднуються, називаються ***гомолітичними***, або ***радикальними***. Наприклад:

(2.2)

Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії

Іонний та радикальний механізми реакцій можуть спостерігатись в реакціях заміщення не тільки при вуглецевому, але й при будь-якому іншому атомі, а також в реакціях відщеплення і приєднання.

Процеси, що протікають за іонним механізмом (наприклад, реакції заміщення 2.1а і 2.1б), класифікують на підставі типу діючого реагенту. Реагент, який дає електронну пару для зв'язку, що виникає, називається нуклеофільним, а реакції, що здійснюються при його участі – ***реакціями нуклеофільного заміщення*** (відповідно відщеплення або приєднання); реагуюча молекула при цьому проявляє електрофільність.

Якщо реагент не дає електронної пари для зв'язку, що виникає, то він є електрофільним реагентом і реакції, які здійснюються при його участі, називають ***реакціями електрофільного заміщення*** (відповідно, відщеплення, приєднання); молекула, яка реагує при цьому, виявляє електронодонорні властивості, оскільки новий зв'язок утворюється за рахунок електронів, які вона має.

В більшості випадків визначення характеру діючих реагентів не викликає труднощів; нуклеофільні реагенти містять неподілені електронні пари, вони можуть бути як іонами (аніонами), так і молекулами. Наприклад: OH^-, Cl^-, CH_3COO^-, $C_2H_5O^-$, NH_2^-, NR, HOC_2H_5, H_2O і т. ін.

Загальні уявлення про механізми реакцій з точки зору електронної теорії

З цього, одначе, не випливає, що всі молекули, які мають в своєму складі атоми з неподіленими електронними парами, можуть бути нуклеофільними реагентами; при обговоренні питання про протікання реакції необхідно брати до уваги термодинамічну можливість здійснення процесу. Таким чином, наявність неподілених електронних пар не є достатньою умовою для перебігу реакції нуклеофільного заміщення.

До електрофільних реагентів відносяться катіони та молекули, що мають на зовнішній валентній оболонці реагуючого атома секстет електронів: катіони металів, H^+, BF_3, $AlCl_3$ і молекули, які мають позитивно заряджені атоми при кратному зв'язку (C = O), а також неполярні сполуки – I_2, Br_2 та ін., що легко поляризуються.

В деяких випадках висновок про характер діючого реагенту може бути зроблений не тільки на підставі експериментальних даних. Наприклад, доведено, що молекули галогенів в реакціях заміщення, що протікають за іонним механізмом, є електрофільними реагентами: атом галогену входить в молекулу без електронної пари при утворенні зв'язку, тобто у вигляді позитивно зарядженого атома галогену, другий же атом галогену виділяється у вигляді аніона.

Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

Однією з головних задач органічної хімії є цілеспрямований синтез конкретних сполук, але велике значення має і інша задача – встановлення структури невідомих природних чи синтезованих сполук.

Поряд з класичними хімічними методами – деструкція, встановлення наявності тих чи інших функціональних груп, зустрічний синтез та інші – в останні роки все більше значення набувають фізико-хімічні методи дослідження: методи оптичної спектроскопії, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), газорідинна хроматографія, мас-спектрометрія та ін.

Під час дії електромагнітного випромінювання на будь-яку молекулу, в залежності від енергії, відбувається та чи інша взаємодія речовини та випромінювання. Дослідження цієї взаємодії і є предметом спектроскопії.

Основним принципом будь-якого типу взаємодії випромінювання і речовини є принцип квантового поглинання енергії. Якого б типу зміни не відбувались – перехід конкретного електрона на визначену збуджену орбіту (УФ-область) чи збудження коливань конкретного атома в конкретній молекулі (ІЧ-область), енергія, необхідна для цього, строго визначена і завжди постійна. ІЧ- та УФ-спектроскопії охоплюють лише невелику частину спектра енергій електромагнітних хвиль.

Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

ІЧ-спектроскопія, яка займається дослідженням органічних сполук, вивчає лише область від 500 до 5000 $см^{-1}$ при енергії падаючого випромінювання декілька десятків електрон-вольт (еВ).

Основні питання, які можуть бути вирішені за допомогою ІЧ-спектроскопії, такі:

– дослідження будови сполук – наявності різноманітних функціональних груп чи навіть більш складних фрагментів молекули;

– встановлення ідентичності сполук;

– контроль за ходом реакцій;

– вивчення внутрішньомолекулярних чи міжмолекулярних зв'язків.

Експериментальні дослідження коливань спектрів великого числа молекул, що мали одні й ті ж самі хімічні групи, показали, що ці спектри мають деяке число загальних частот або частот, які відрізняються. Такі частоти, які з'являються в спектрі при наявності в сполуках конкретних хімічних груп, незалежно від того, яким молекулам ці групи належать, одержали назву характеристичних. До них належать, наприклад, валентні коливання зв'язків С–Н, С=О, С=С, О–Н, деформаційні коливання С–Н, N–Н, коливання груп $–NO_2$, –СОО, $–CONH_2$.

Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

УФ-спектри, що застосовуються для дослідження органічних сполук, звичайно використовують область від 200 до 400 нм, а ділянка спектра від 400 до 1000 нм, є предметом досліджень спектроскопії в видимій області, при енергії падаючого випромінювання порядку декількох електрон-вольт.

УФ-спектроскопія і спектроскопія в видимій області дозволяють вирішувати такі питання:

– з'ясування структури молекул та наявність в них конкретних угруповань;

– аналітичне визначення концентрації сполук.

Спектри поглинання в УФ- і видимій областях визначаються змінами в енергії валентних електронів при електронних переходах, внаслідок чого ці спектри одержали назву електронних.

Атоми в органічних молекулах можуть бути зв'язані простими та кратними (подвійними чи потрійними) зв'язками. Електрони цих зв'язків мають різну енергію і тому збуджуються випромінюванням з різною довжиною хвиль. Найбільша енергія потрібна для збудження електронів простого карбон-карбонового зв'язку. Відповідно, насичені вуглеводні поглинають в області нижче 200 нм. Групи, які викликають поглинання в області від 200 до 100 нм і мають не менше одного кратного зв'язку, одержали назву хромофорних.

Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

У відповідності з цим виведені емпіричні правила залежності електронного спектра поглинання від взаємного розміщення хромофорних груп в молекулі:

1. Найбільш сильні зміни в спектрі порівняно з спектрами сполук, які мають окремі хромофорні групи, відбуваються в тому випадку, коли хромофори в молекулі сполучені безпосередньо, як, наприклад, в діацетилі.

2. Наявність однієї метиленової групи між двома хромофорами зменшує взаємодію між ними, і в спектрах таких сполук не спостерігається такої значної різниці, як в першому випадку.

3. Якщо дві хромофорні групи розділені двома або більше метиленовими групами, то спектри таких сполук являють собою накладення суми спектрів сполук, що містять окремі хромофорні групи.

Спектроскопія ***ядерного магнітного резонансу (ЯМР)*** є найбільш могутнім і інформативним методом фізико-хімічного дослідження органічних сполук. Ми розглянемо тільки ***протонний магнітний резонанс (ПМР)*** – резонанс на ядрах водню, оскільки застосування цього виду ЯМР найбільш поширене.

Фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук

За допомогою спектроскопії ПМР можливо вирішувати такі задачі: визначати структуру органічних сполук, проводити кінетичні дослідження, проводити якісний та кількісний аналізи. Як правило, спектр ПМР дає значно більше інформації про органічні сполуки, ніж інші види спектроскопії, одначе всі методи спектрального дослідження краще застосовувати комплексно, бо вони взаємно доповнюють один одного.

Як же виникає спектр ПМР? Найбільш спрощене пояснення цього таке. Ядра атомів, що коливаються навколо своєї власної осі, мають власний момент кількості руху (спін ядра -1). Це не відноситься до ядер ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S та ін., у яких парне число протонів і нейтронів. Інші ядра – ^{1}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{31}P (всього 135 природних ізотопів) – мають магнітний момент і поводять себе в зовнішньому магнітному полі як магніти, орієнтуючись за ви-значеними напрямками. Так, якщо ядро атома водню потрапляє в зовнішнє магнітне поле (для нього i=1/2 і є два дозволених напрямки), воно орієнтується в двох дозволених напрямках приблизно з рівною ймовірністю, але тільки приблизно. Орієнтація по полю енергетично більш вигідна і на цьому більш низькому енергетичному рівні знаходиться дещо більше ядер.

Якщо тепер діяти на ядро змінним магнітним полем радіочастотної області (10-200 Мгц), то при визначеній частоті (принцип квантування $\Delta E = h\nu$) буде відбуватись переорієнтація спінів ядер, і, отже, поглинання енергії, що фіксується як пік поглинання на регістраторі резонансу, змінюючи радіочастоту в області всього спектру, ми одержимо своєрідну “фотографію” усіх протонів, що містяться в зразку, зображених піками поглинання в спектрі.

Тестові завдання

1. Одним із засновників квантової механіки є:

A Бутлеров; **B** Бор;

C Енштейн; **D** Паулі.

2. Валентність атома Карбону в органічних сполуках складає:

A 2; **B** і 2 і 4;

C 4; **D** 3.

3. Гібридні орбіталі:

A однакові за формою та енергією;

B однакові за формою але різні за енергією;

C однакові за енергією але різні за формою;

D різні за формою та енергією.

Тестові завдання

4. Другий валентний стан призводить до утворення:

A sp^3-гібридної орбіталі; **B** sp^2-гібридної орбіталі;

C sp-гібридної орбіталі; **D** sp^4-гібридної орбіталі.

5. Чим більша частка s-електронної хмари в гібридній хмарі:

A тим менше довжина зв’язку;

B тим більше ковалентний радіус;

C тим менше ковалентний радіус;

D тим більше довжина зв’язку.

6. Кут зв’язку у випадку sp^3-гібридізації становить:

A 109°28'; **B** 180°;

C 120°; **D** 109°.

Тестові завдання

7. Кут зв'язку у випадку sp^3-гібридизації становить

A 109°28` ; **B** 180°;

C 120°; **D** 109°.

8. Під час протікання гетеролітичних або іонних реакцій:

A новий зв'язок утворюється за рахунок обох електронів, що являються до реакції спареними;

B новий зв'язок утворюється за рахунок обох електронів, що являються до реакції неспареними;

C нова електронна пара утворюється за рахунок одного електрона реагуючої молекули і одного електрона реагенту;

D нова електронна пара утворюється за рахунок двох електронів реагуючої молекули.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Карбон знаходиться у третьому валентному стані, якщо в утворенні гібридних електронних хмар беруть участь:

A хмари двох s-електронів і одного p-електрона;

B хмари одного s-електрона і трьох p-електронів;

C хмари одного s-електрона і одного p-електрона;

D хмари одного s-електрона і двох p-електронів.

10. Нуклеофільні реагенти:

A мають у своєму складі одну неподілену електронну пару;

B мають у своєму складі дві неподілені електронні пари;

C мають вільні електрони;

D мають вакантну електронну орбіталь.

Тема 3.
Алкани

План

1. Поняття про гомологічний ряд. Радикали
2. Будова молекули метану
3. sp^3-гібридизація атомних орбіталей
4. Поняття про первинний, вторинний, третинний, четвертинний атоми Карбону. Явище ізомерії
5. Ізомерія та номенклатура
6. Способи утворення
7. Фізичні властивості. Поширення метану в природі
8. Хімічні властивості. Окремі представники
9. Застосування алканів
10. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-228.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 84-99.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-145.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 84-93.

Насичені вуглеводні. Алкани

Насиченими вуглеводнями (алканами) називаються сполуки, які складаються з атомів Карбону і Гідрогену, сполучених між собою лише σ-зв'язками, і не містять в собі циклів. Початковим вуглеводнем цього ряду є метан CH_4. При поступовому заміщенні у вуглеводнях атомів Гідрогену на одновалентний залишок або радикал – **CH_3**, який має назву ***метил***, утворюється гомологічний ряд вуглеводнів, що починається з метану CH_4, причому кожний наступний член цього ряду за складом відрізняється від попереднього на одну групу -CH_2- (метиленова група). Ця різниця в складі, що спостерігається і в усіх інших гомологічних рядах, називається ***гомологічною різницею*** складу. Таким чином, утворюється гомологічний ряд алканів загальної формули **C_nH_{2n+2}**.

CH_4 метан
C_2H_6 етан
C_3H_8 пропан
C_4H_{10} бутан
C_5H_{12} пентан
C_6H_{14} гексан
C_7H_{16} гептан
C_8H_{18} октан
C_9H_{20} нонан
$C_{10}H_{22}$ декан

Будова молекули метану

В молекулі метану атом Карбону сполучається з чотирма атомами Гідрогену ковалентними зв’язками, що розташовані у просторі під кутом 109°28'. Тому молекула метану має форму правильного тетраедра. (рис. 3.1). Така будова молекули обумовлена будовою атома Карбону.

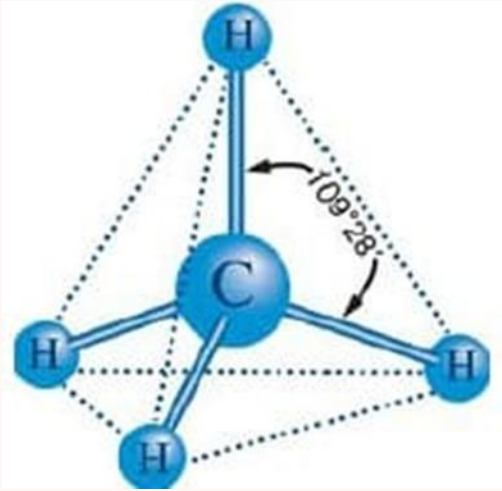
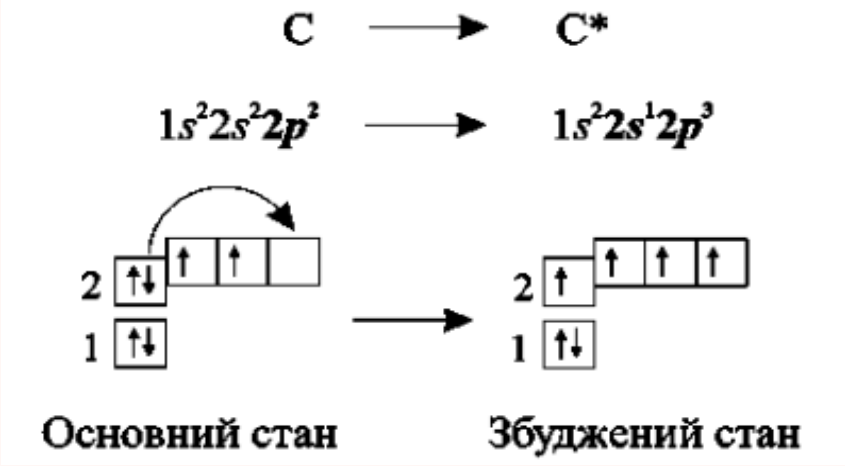


Рис. 3.1. Модель молекули метану

Будова молекули метану

Карбон розташований у II періоді, VI-А групи періодичної системи хімічних елементів. В основному стані на його зовнішньому енергетичному рівні знаходяться 2 спарених s-електрона і 2 неспарених p-електрона. При переході атома Карбону у збуджений стан один s-електрон другого рівня переходить на вільну p-орбіталь, у наслідок чого атом Карбону має чотири неспарених валентних електрони, що можуть утворювати зв’язки.



Будова молекули метану

Будову молекули метану можна зобразити за допомогою електронної формули, в якій зв'язки між атомами Карбону і Гідрогену позначають двома точками (рис. 3.2а), або структурної формули, в якій зв'язок зображують рискою (рис. 3.2б). Однак пояснити форму молекули метану тільки збудженим станом атома Карбону не можна. Як відомо, три *p*-орбіталі розташовуються у взаємно перпендикулярних напрямках, тому вони повинні утворити з атомами Гідрогену три хімічні зв'язки під кутом 90°, а четвертий атом Гідрогену міг би приєднатися в довільному напрямку, так як *s*-орбіталь має сферичну форму. Очевидно, ці зв'язки повинні відрізнятися за властивостями. Але все зв'язку C–H в молекулі метану однакові і розташовані під кутом 109°28′. Це протиріччя пояснюють гібридизацією атомних орбіталей – гіпотетичним процесом змішування різних орбіталей центрального атома багатоатомної молекули з виникненням однакових орбіталей, рівноцінних за своїми характеристиками.

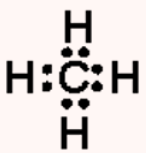
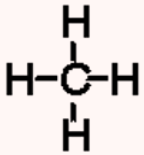
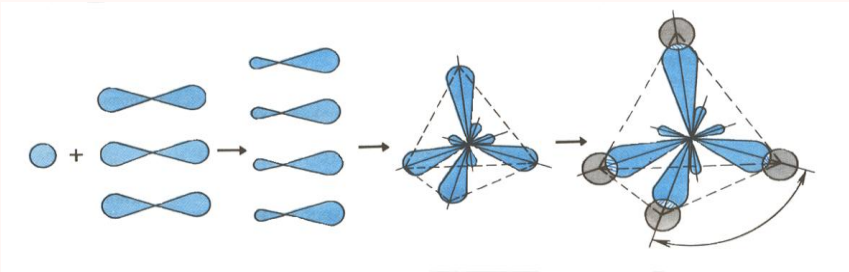
а   б

Рис. 3.2. Електронна формула молекули метану

sp^3-гібридизація атомних орбіталей

В процесі утворення хімічних зв'язків в молекулі метану орбіталі усіх валентних електронів атома Карбону (одного *s*- і трьох *p*-електронів) вирівнюються, стають однаковими (рис. 3.3) і приймають форму несиметричних, витягнутих у напрямку зв'язку об'ємних вісімок (несиметричний розподіл електронної густини означає, що ймовірність знаходження електрона по одну сторону від ядра більша за іншу), але загальна кількість орбіталей є незмінною.

Рис. 3.3. Вирівнювання та розташування гібридизованих орбіталей молекули метану у просторі



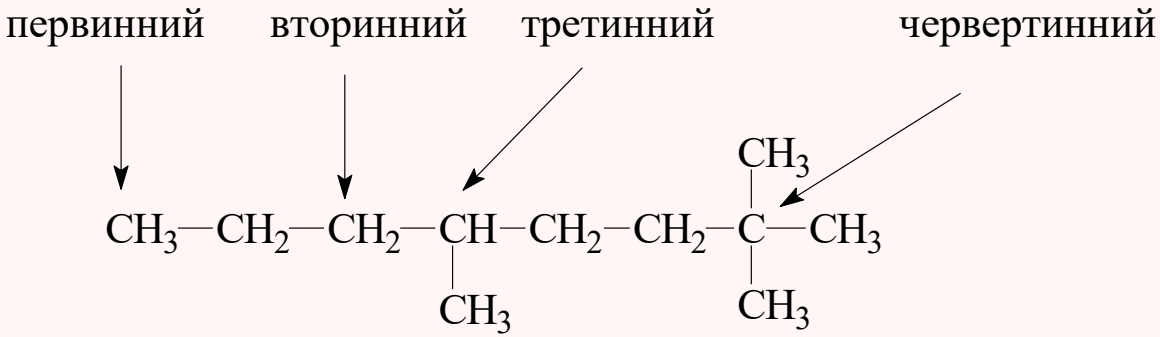
$s + p_x + p_y + p_z$ – *орбіталі атома Карбону у збудженому стані*

чотири sp^3–гібридні орбіталі молекули метану

Гібридизацію, в якій беруть участь одна s-орбіталь і три p-орбіталі, називають ***sp^3-гібридизацією.*** Оскільки чотири гібридні орбіталі заряджені однойменно, то вони відштовхуються одна від одної на максимальну відстань до вершин правильного тетраедра і утворюють кут зв'язку 109°28′. Таким чином тетраедрична форма молекули метану обумовлена напрямом чотирьох гібридних електронних орбіталей атома Карбону у просторі.

Поняття про первинний, вторинний, третинний, четвертинний атоми Карбону. Явище ізомерії

Атом Карбону в алканах, залежно від кількості інших атомів Карбону, з якими він з'єднаний, буває ***первинний, вторинний, третинний*** **і** ***четвертинний***, наприклад:



Ізомерія – це явище, при якому декілька сполук (ізомерів) мають однаковий склад і однакову молекулярну масу, але відрізняються одна від одної будовою молекул, а отже, і своїми фізичними та хімічними властивостями.

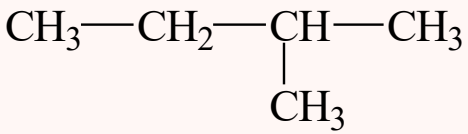
Ізомерія алканів

Для алканів характерна ***структурна ізомерія (ізомерія карбонового скелету).***

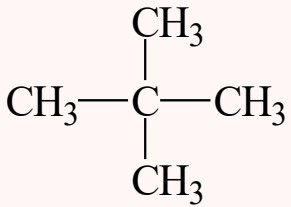
Структурна ізомерія обумовлена різним порядком сполучення окремих атомів чи атомних груп у молекулі.

Наприклад, для пентану C_5H_{12} можливі три ізомери:

пентан



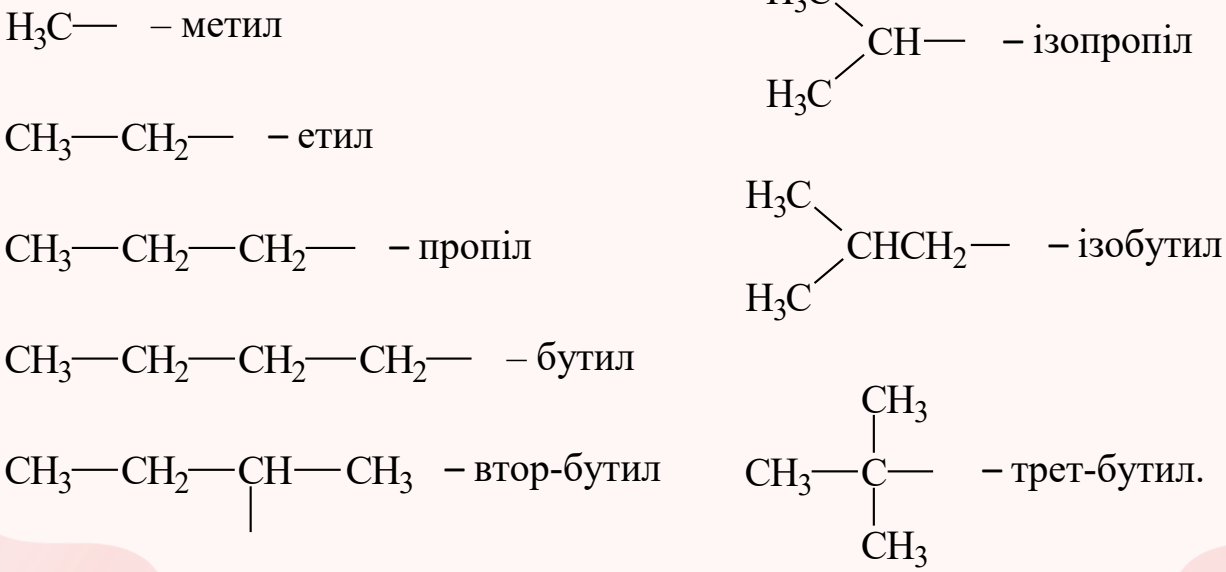
ізопентан або 2-метилбутан



неопентан або 2,2-диметилпропан

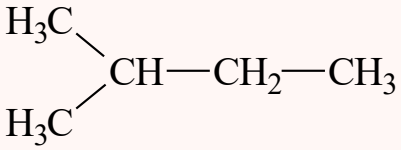
Поняття про радикали

Щоб розрізнити ізомерні вуглеводні, слід вживати назви, які включають в себе найменування вуглеводневих залишків (радикалів), що входять до складу молекули даного вуглеводню. ***Радикал*** – це активна частинка, яка містить на один атом Гідрогену менше, ніж відповідний вуглеводень. Назви радикалів утворюються від назв відповідних вуглеводнів, змінюючи закінчення ***-ан*** на ***-ил*** чи ***-іл.*** Наприклад:

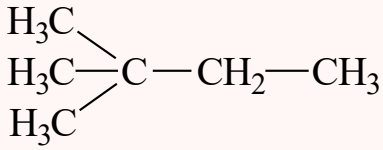


Номенклатура алканів

У наведених назвах втор-(вторинний) і трет-(третинний) вказують, біля якого атома Карбону знаходиться вільна валентність. Префікс ***ізо-*** використовується для назв сполук або радикалів, в яких дві метильні групи знаходяться в одному кінці ланцюга атомів Карбону, не маючи інших розгалужень; префікс ***нео-*** вказує на наявність трьох метильних груп в кінці нерозгалуженого ланцюга:



ізопентан



неогексан

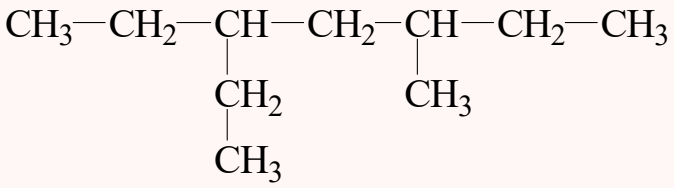
Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви насичених вуглеводнів з розгалуженими ланцюгами (ізоалканів) будуються таким чином.

1. За основу назви даної сполуки береться назва вуглеводню, яка відповідає числу атомів Карбону головного ланцюга, яким вважають: а) найдовший; б) найскладніший (з максимальним числом розгалужень). Якщо в вуглеводні можна виділити два і більше однаково довгих ланцюги, тоді головним обирають той з них, який має найбільше число розгалужень.

Номенклатура алканів

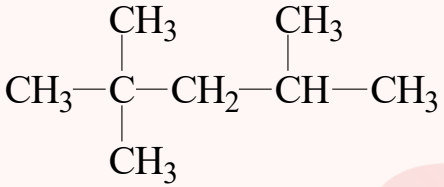
2. Після встановлення головного ланцюга необхідно пронумерувати атоми Карбону. Нумерацію починають з того кінця ланцюга, до якого ближче підходить будь-який з алкілів. Якщо різні алкіли знаходяться на рівній відстані з обох кінців ланцюга, тоді нумерацію розпочинають з того боку, де знаходиться радикал, що стоїть у алфавітному порядку попереду (наприклад, етил, метил, пропіл і т. ін.):

3-етил-5-метилгептан



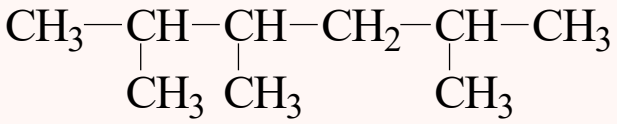
Якщо ж однакові радикали, по яких визначають початок нумерації, знаходяться на однаковій відстані від обох кінців ланцюга, але з одного боку їх більше, ніж з другого, тоді нумерація починається з того боку, де число розгалужень більше:

2,2,4-триметилпентан



Номенклатура алканів

3. Називаючи сполуку, спочатку перераховують заміщувачі в алфавітному порядку, причому перед назвою радикала ставлять цифру, яка відповідає номеру атома Карбону головного ланцюга, біля якого знаходиться даний радикал. Після цього називають вуглеводень, який відповідає головному ланцюгу атомів Карбону, відділяючи слово від цифр дефісом. Якщо до складу вуглеводню входить декілька однакових радикалів, тоді число їх позначають грецькими числами (***ди-, три-*** і т. ін.) і ставлять перед назвою цих радикалів, а їх положення вказують, як правило, цифрами, причому цифри розділяють комами, розміщують в порядку зростання і ставлять перед назвою даних радикалів, відділяючи їх від них дефісом.



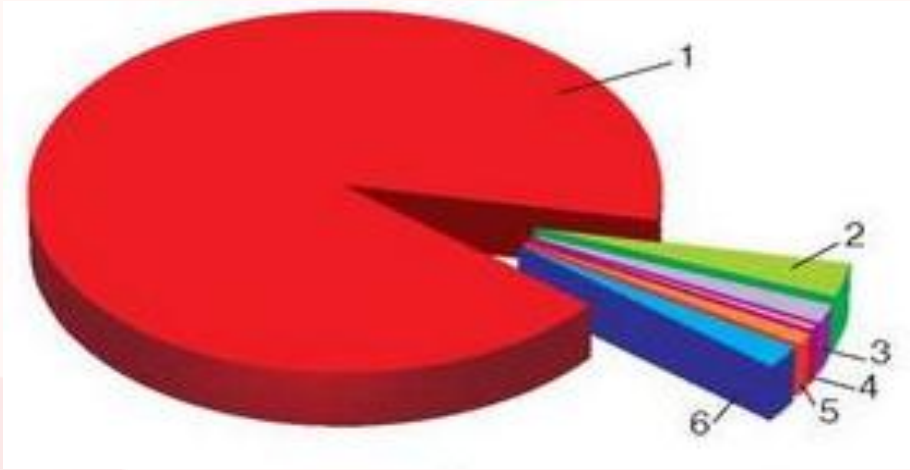
2,3,5-триметилгексан

Способи утворення

Промислові способи

1. Добування із нафти і газу

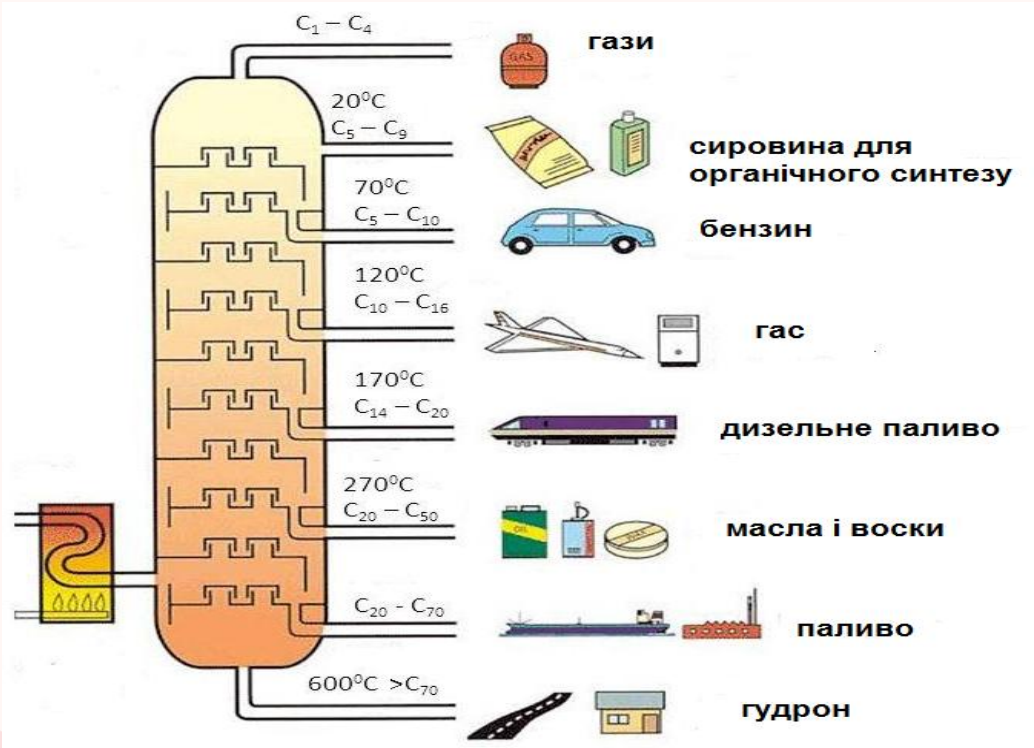
Природний газ складається, в основному, із метану з невеликими домішками етану, пропану, бутану. Природний газ надалі розділяють на фракції.



1 – метан (90-95%)
2 – етан (1-4 %)
3 – пропан (1-1,5 %)
4 – бутан (0,1-4 %)
5 – пентан (1 %)
6 – інші

Способи утворення

Хімічний склад нафти досить складний, але в багатьох випадках основу її складають алкани. Сиру нафту після очищення піддають переробці (розгонка, фракціювання) і з продуктів переробки отримують різні суміші алканів, аж до індивідуальних.



Способи утворення

2. Гідруванням вугілля (метод Ф. Бергіуса, 1925 р.)

$$C + 2H_2 \xrightarrow[FeO/Fe_2O_3]{400\text{-}600\ ^oC} CH_4$$

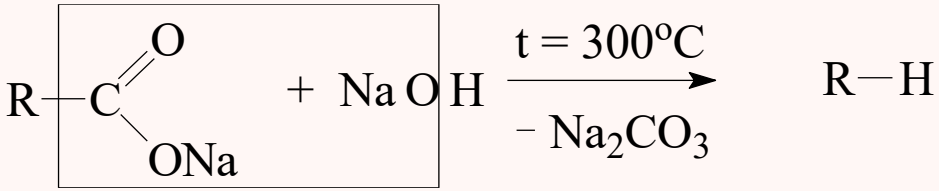
Лабораторні способи добування метану

3. Дія води на карбід алюмінію

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

4. Прожарюванням лужних солей карбонових кислот з лугами

$$CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$



Способи утворення

5. Із галогенопохідних вуглеводнів (синтез Ш. Вюрца)

$$CH_3—I + 2Na + I—CH_3 \xrightarrow[-\ 2\ NaI]{} CH_3—CH_3$$

$$CH_3—I + I—C_2H_5 \xrightarrow[-\ 2\ NaI]{+\ 2\ Na} \begin{cases} CH_3—CH_3 \\ CH_3—C_2H_5 \\ C_2H_5—C_2H_5 \end{cases}$$

$$3CH_3—I + 6Na + 3I—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3$$

$$\begin{cases} CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3 & \text{ізопентан} \\ CH_3—CH_3 & \text{етан} \\ CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3 & \text{2,5-диметилгексан} \end{cases} + 6NaI$$

Шарль Адольф Вюрц
(26.11.1817-12.05.1884 рр.)
французький хімік

Способи утворення

6. Відновлення при високій температурі йодидною кислотою похідних алканів, галогенопохідних, спиртів, кислот:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2Cl + 2HJ \xrightarrow{kat} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + HCl + J_2$$

7. Утворення алканів C_nH_{2n+2} із олефінів: газоподібний водень в присутності активних каталізаторів (нікелю, паладію) приєднується до олефінів і взагалі за кратним C = C зв'язком, перетворює їх в алкани (***синтез П. Сабатьє***):

$$R - CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{kat} R - CH_2 - CH_3$$

8. Добування із алкінів: $CH \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{kat} CH_3 - CH_3$

9. Електрохімічне декарбоксилювання солей карбонових кислот (метод М. Кольбе, 1849 р.). Електроліз солей карбонових кислот приводить до утворення алканів з парним числом атомів Карбону. При цьому проходять постадійно такі перетворення:

- гідроліз солі $CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^{\ominus} + Na^{\oplus}$
- анодне окиснення аніону карбонової кислоти $CH_3COO^{\ominus} \xrightarrow[(анод)]{-e^-} CH_3COO^{\cdot}$
- декарбоксилювання з утворенням радикалу $CH_3COO^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CO_2\uparrow$
- рекомбінація радикалів та утворення алкану $CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH_3$

Фізичні властивості

C_1-C_4 – гази ***C_5-C_{15} – рідини*** ***від C_{16} – тверді речовини***

Алкани нерозчинні у воді, але розчиняються в органічних розчинниках.
Температура кипіння і плавлення алканів послідовно збільшуються з підвищенням густини і молекулярної маси.
Алкани від C_1– C_4 – без запаху, а від C_5–C_{17} мають характерний запах бензину або гасу.
Алкани – ізолятори (діелектрики).
Алкани від C_3 – C_4 легко скраплюються.
Суміш цих газів (балонний газ) використовується як паливо.

Поширення метану в природі

- Метан входить до складу природного газу (98%), є важливим компонентом попутного нафтового газу.
- Він є головною складовою газів, що виділяються під час сухої перегонки деревини, торфу, кам'яного вугілля.
- Метан є у складі копального газу міститься у кам'яно-вугільних шахтах (***рудниковий газ***).
- Він утворюється внаслідок анаеробного бродіння рослинних та тваринних решток у болотах (***болотний газ***).
- Метан присутній у газах грязьових вулканів (понад 95 %).
- Він розчинений у водах океанів, морів, озер.
- Метан виявлено в атмосфері планет Земля, Юпітер, Сатурн, Уран, Нептун та в газах поверхневого ґрунту Місяця.
- Величезні озера рідкого метану є на поверхні Титана – найбільшого з природних супутників Сатурна.

Хімічні властивості

Вуглеводні з ряду метану за звичайної температури хімічно досить інертні, тому вони й одержали назву ***парафіни*** (від латинських слів *“parym affinis”* – той, що має малу спорідненість).

За умов невисоких температур алкани вступають в реакції заміщення, під час яких відбувається заміна атомів Гідрогену на різноманітні атоми і групи атомів.

До реакцій приєднання парафіни зовсім не здатні в силу насиченості усіх зв’язків атомів Карбону.

Для насичених вуглеводнів характерні два основні типи хімічних реакцій:

- реакції заміщення гідрогену;
- реакції розщеплення молекули (за зв’язками C-C або C-H).

За певних умов алкани здатні до реакцій окиснення.

Хімічні властивості

1. Реакція галогенування. Під дією ультрафіолетового випромінювання (*hv*) парафіни можуть послідовно заміщувати атоми Гідрогену. Наприклад, при дії хлору на метан утворюється спочатку хлористий метил, потім – хлористий метилен, хлороформ і, нарешті – тетрахлорметан:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl; \qquad CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl;$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl; \qquad CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl.$$

$$CH_4 + 4\,F_2 \xrightarrow{N_2} CF_4 + 4\,HF$$

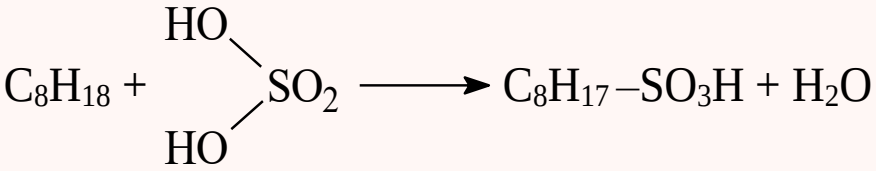
2. Реакція Коновалова (взаємодія з нітратною кислотою) **.** За умов підвищеної температури (140-150°С) алкани взаємодіють з розбавленою нітратною кислотою. *Заміщення найбільш легко відбувається біля третинного атома Карбону, складніше – біля вторинного і найбільш складно – біля первинного атома Карбону* (***правило Зайцева***):

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + HONO_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{+\ 10\text{-}14\%\ HNO_3,\ 140\ ^oC} CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Хімічні властивості

2. Дія сульфатної кислоти. Сульфатна кислота при звичайній температурі не діє на парафіни; при високій температурі діє як окисник.

При слабкому нагріванні концентрована сульфатна кислота може діяти на парафінові вуглеводні (особливо на вуглеводні ізобудови, до складу яких входить група CH), утворюючи сульфокислоту і воду (***реакція сульфування***):



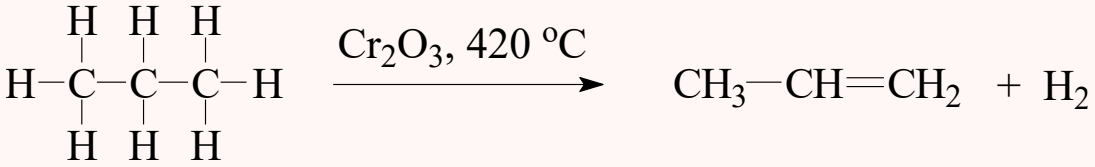
3. Реакції сульфохлорування і сульфоокиснення

$$CH_3 - CH_3 + SO_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3 - CH_2Cl + HCl$$

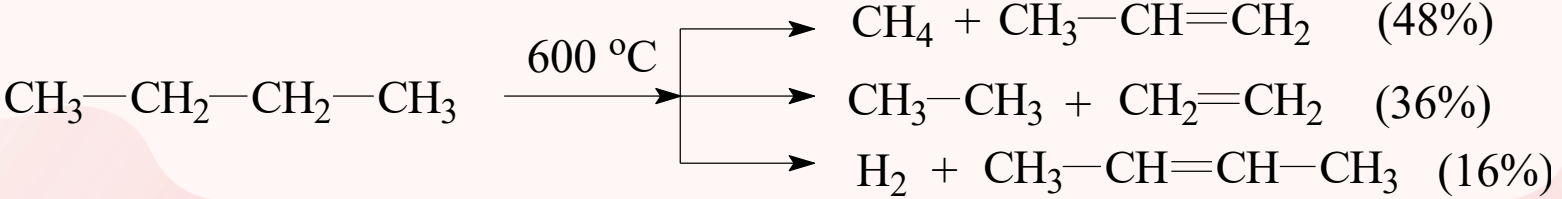
$$CH_3 - CH_3 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow CH_3 - CH_2SO_3H + H_2SO_4$$

Хімічні властивості

4. Дегідрування алканів. Розщеплення зв'язку С-Н і відщеплення атомів Гідрогену дозволяє із насичених вуглеводнів отримати ненасичені вуглеводні (алкени або олефіни):



5. Крекінг алканів. Крекінгом називається термічне перетворення алканів за температур 470–540°С. Перетворення алканів за вищих температур (700–1000°С) називається ***піролізом***. Основними процесами під час крекінгу є гомолітичний розрив карбонового ланцюга за зв'язком С-С з одночасним дегідруванням, ізомеризацією і циклізацією. У результаті крекінгу утворюються ненасичені вуглеводні. Будова продуктів крекінгу визначається природою вихідного алкану і умовами проведення процесу (температура, тиск, час, каталізатор):



Хімічні властивості

6. Окиснення. Процес окиснення насичених вуглеводів, тобто процес спалювання палива, застосовується вже давно. Реакція йде зі спалахом і алкани окиснюються до CO_2 і H_2O. При цьому використовується теплова та світлова енергія, що виділяється в результаті реакції.

При помірному нагріванні (до 373-433 К) в присутності каталізаторів ($KMnO_4$, Na_2CO_3) алкани окиснюються киснем повітря до різних продуктів (навіть до кислот). Таке окиснення парафінів від $C_{10}H_{22}$ до $C_{18}H_{36}$ застосовується для утворення синтетичних жирів, мастил, а також мил:

$$\underset{\text{октадекан}}{2CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}CH_3} + 3O_2 \longrightarrow \underset{\text{стеаринова кислота}}{2CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOH} + 2H_2O.$$

Розроблені методи окиснення вищих алканів за низьких температур із застосуванням каталізаторів, що супроводжуються розривом карбонових ланцюгів:

$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}CH_3 \xrightarrow[\text{каталізатор}]{O_2} \begin{cases} \underset{\text{суміш спиртів}}{CH_3{-}(CH_2)_x{-}CH_2OH} \\ \underset{\text{суміш карбонових кислот}}{CH_3{-}(CH_2)_y{-}COOH} \end{cases}$$

Окремі представники

Метан (англ. *methane*, нім. *methan*) – найпростіша органічна сполука Карбону з воднем, природний безбарвний газ без запаху, хімічна формула – CH_4.

Метан є основною складовою природного газу. Крім того, він міститься в кам'яновугільних пластах – під час їхньої розробки утворюються вибухонебезпечні суміші метану з повітрям, так званий "*рудниковий газ*".

Зустрічається в осадовому чохлі земної кори у вигляді вільних скупчень (покладів), у розчиненому (у нафті, пластових і поверхневих водах), розсіяному, сорбованому (породами і органічною речовиною) і твердому (газогідратному) станах.

При використанні у побуті, до метану звичайно додають одоранти зі специфічним "*запахом газу*". Метан є основним компонентом: газів природних горючих (до 99,5 %), нафтових попутних (39–91 %), болотяних (понад 99 %) і рудникових (34–48 %) газів; присутній у газах грязьових вулканів (понад 95 %), зустрічається у вулканічних газах і в газах магматичних і метаморфічних порід.

Окремі представники

На дні боліт і ставків метан утворюється внаслідок розкладу залишків рослин без доступу повітря. Тому його називають ще “*болотним газом*”. Під назвою “*рудниковий газ*” метан нагромаджується у вугільних шахтах, внаслідок виділення з пластів вугілля і супутніх порід, в яких знаходиться у вільному та зв’язаному вигляді. На діючих шахтах спостерігається виділення метану з вугільних пластів, що робить економічно доцільним його самостійне або супутнє (дегазація) видобування з вугільних родовищ. Рудниковий газ дуже небезпечний, оскільки з повітрям може утворювати вибухову суміш. Найбільш вибухонебезпечні концентрації метану у повітрі – 9 − 14 %.

Основний компонент природних (77−99%), супутніх нафтових (31−90%), рудникового та болотяного газів. Є парниковим газом. Велика кількість метану використовується як зручне і дешеве паливо. Неповне спалювання метану дає сажу, яка йде на виготовлення друкарської фарби і як наповнювач каучуку.

Окремі представники

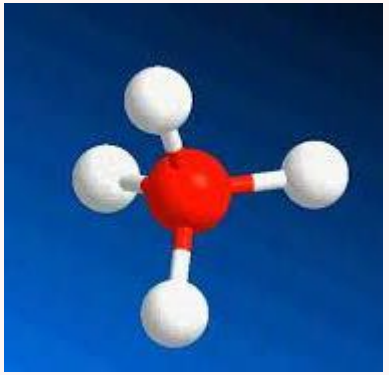
Велика кількість метану розчинена у водах океанів, морів, озер. Середній вміст метану у водах Світового океану близько 10^{-2} см³/л, загальна кількість – 14 ·10^{12} м³. Кількість метану, розчиненого у пластових водах, на декілька порядків вища від його промислових запасів.

Метан присутній також в атмосферах Землі, Марса, Юпітера, Сатурна, Урана; в газах поверхневого ґрунту Місяця. Метан, який досягає поверхні й атмосфери, називають атмосферний метан. Основна маса метану літо- і гідросфери Землі утворилася при біохімічній і термокаталітичній деструкції розсіяної органічної речовини, вугілля і нафт. Метан утворюється при анаеробному розкладанні органічних речовин, зокрема целюлози (метанове бродіння).

В природі Землі метан досить поширений. Горючі природні гази складаються на 90–97 % з метану. Він утворює багато родовищ, з яких добувається і по газопроводах подається до місця використання.

Окремі представники

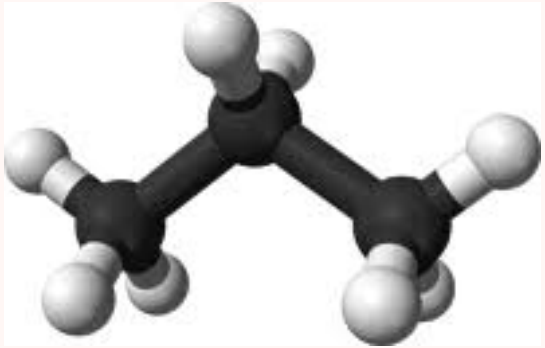
При термічному розкладі (вище 1000 °С) метану одержують сажу і водень, який використовують для синтезу амоніаку. Продукт повного хлорування метану – тетрахлорид вуглецю CCl_4 – є гарним розчинником жирів і застосовується для екстрагування жирів із зерен олійних рослин. Метан слугує також вихідною речовиною для одержання ацетилену, метилового спирту і багатьох інших хімічних продуктів.



Метан (природний газ, стиснений природний газ – СПГ, CNG) як моторне пальне – найбезпечніший і екологічно чистий вид пального. Використання СПГ як моторного пального зростає завдяки низці переваг у порівнянні із бензиновим і дизельним паливом.

Окремі представники

Пропан $CH_3CH_2CH_3$ – безбарвний газ, $t_{кип}$ = -42,07 °С. Формула: Міститься у природних і нафтових газах, утворюється під час крікінгу нафтопродуктів. Як і етан, пропан у чистому вигляді в природі не трапляється, але є обов'язковою складовою супутнього газу нафтових покладів. Це один з найдешевших джерел енергії, який успішно використовується в промисловості.



Пропан використовується, в енергетичній, хімічній та косметичній промисловості, а також в автомобільному секторі. Він застосовується для одержання пропілену, нітрометану, технічного вуглецю тощо. Крім того, пропан використовується як автомобільне паливо, розчинник, побутовий газ (у суміші з бутаном).

Застосування алканів

Алкани широке застосовуються у різних сферах життєдіяльності людини:

- Газоподібні алкани ($C_1 – C_4$) використовують як паливо
- Рідкі вуглеводні використовують як моторне паливо, як розчинники.
- Метан є сировиною для добування водню, сажі, ацетилену та ін. речовин
- Вазелінова олія (до C_{15}) використовується у медицині, парфумерії, косметиці.
- Вазелін (до C_{25}) – основа для виготовлення лікувальних мазей.
- Парафін ($C_{18} – C_{35}$) використовується у медицині (парафінотерапія), для виготовлення свічок.
- Озокерит, або горний віск – використовується у медицині для лікувальних теплових процедур.

- Алкани – сировина для одержання пластмас, канчуків, синтетичних волокон, мийних засобів та інших речовин.

Застосування галогенпохідних алканів:

CH_3Cl – у холодильних установках; у медицині для місцевої анестезії.

CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 – розчинники.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

1. Алкани – це органічні сполуки, що містять атоми:

A Карбону і Гідрогену;

B Оксигену;

C Сульфуру;

D Нітрогену.

2. Для алканів характерні реакції:

A сполучення;

B приєднання;

C заміщення та горіння;

D ізомеризації.

3. Найбільш легко проходить заміщення у молекулах алканів біля Карбону:

A четвертинного;

B вторинного;

C третинного;

D первинного.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

4. Просторова будова молекули метану:

A лінійна;

B плоска;

C тетраедрична;

D октаедрична.

5. При дії металічного натрію на хлористий метил утворюється:

A метан;

B етан;

C пропан;

D етилен.

6. Вкажіть, чим зумовлена ізомерія насичених вуглеводнів:

A будовою карбонового скелета;

B різною кількістю атомів Карбону і Гідрогену;

C різним кількісним та якісним складом;

D різним якісним складом.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

7. Для алканів характерні реакції:

A сполучення;

B приєднання та полімеризації;

C заміщення;

D розкладу.

8. При дії розбавленої нітратної кислоти на ізопентан утворюється:

A 2-нітро-2-метилбутан;

B 1-нітро-2-метилбутан;

C 2-аміно-2-метилбутан;

D 1-аміно-2-метилбутан.

9. Одновалентні радикали алканів – це:

A алкени;

B алкіни;

C алкіли;

D алкілідени

10. При дії хлору на пропан під впливом ультрафіолетового випромінювання утворюється:

A пропен;

B пропін;

C 2-хлорпропан;

D 1-хлорпропан.

Тема 4. Алкени

План

1. Номенклатура
2. Види ізомерії
3. Способи утворення
4. Будова подвійного зв’язку
5. Фізичні властивості
6. Хімічні властивості
7. Окремі представники
8. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-253.

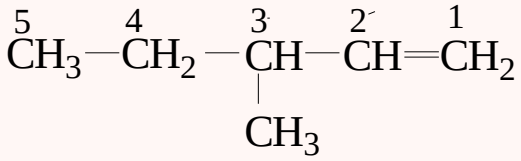
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 84-111.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-158.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 94-106.

Номенклатура

Ненасичені ациклічні вуглеводні з одним подвійним зв'язком у молекулі відповідають формулі $\mathbf{C_nH_{2n}}$. Родоначальником цього гомологічного ряду є сполука складу C_2H_4, яка називається ***етиленом (або етеном)***. У XVIII ст. був відомий продукт взаємодії етилену з хлором, який хіміки назвали *"gas olefiant"* або *"маслородний газ"*, звідси і весь клас сполук отримав назву *"олефіни"*. За номенклатурою IUPAC, назви ненасичених вуглеводнів з одним подвійним зв'язком утворюють, замінюючи закінчення ***-ан*** у відповідному алкані на ***-ен.*** Визначають головний (найдовший) карбоновий ланцюг, у якому є подвійний зв'язок, і нумерують атоми з кінця, ближчого до подвійного зв'язку; перед назвою зазначають цифрою місця замісників та їхні назви в абетковому порядку; перед суфіксом цифрою вказують атом Карбону, після якого слідує подвійний зв'язок :



3-метилпентен-1

Для деяких найпростіших радикалів зберігаються тривіальні назви:

$CH_2{=}CH-$; вініл $CH_2{=}C(CH_3)-$; ізопропеніл $CH_2=CH-CH_2-$ аліл

Види ізомерії

Для алкенів характерні три види ізомерії:

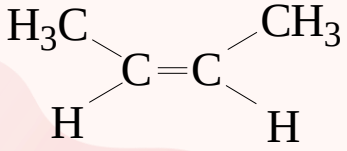
1. ***Структурна ізомерія (карбонового скелету):***

$CH_2=CH–CH_2–CH_2–CH_3$ пентен-1 $CH_2=CH–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_3$ ізопентен-1

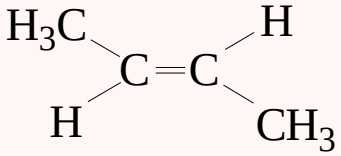
2. ***Ізомерія положення подвійного зв'язку***:

$CH_2=CH–CH_2–CH_3$ бутен-1 $CH_3–CH=CH–CH_3$ бутен-2

3. ***Просторова або цис-транс-ізомерія*** (від лат. *"cis"* – по одну сторону і *"trans"* – по обидві сторони): *цис*-ізомер, той, у якого обидва однотипних замісники знаходяться по одну сторону площини, подумки накладеної на подвійний зв'язок, тоді як у *транс*-ізомеру вони розміщені по різні сторони. Наприклад:



цис-бутен-2

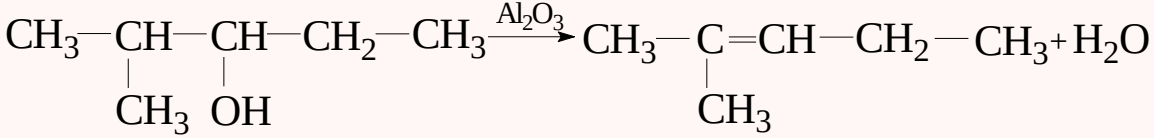


транс-бутен-2

Способи утворення

1. Дегідратацією спиртів:

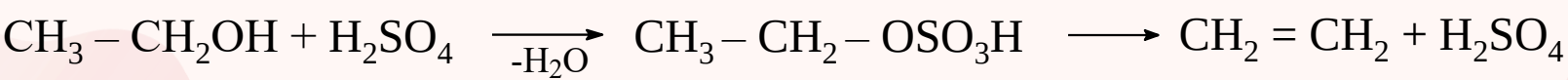
а) пропусканням парів спиртів над нагрітим до 673 К оксидом алюмінію:



2-метилпентанол-3 2-метилпентен-2

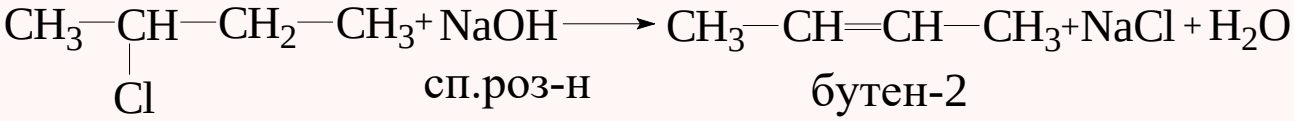
Згідно з ***правилом Зайцева*** *більш легко відщеплюється Гідроген від сусіднього менш гідрогенізованого Карбону (Карбон, що з'єднаний з меншою кількістю атомів Гідрогену).*

б) дія на спирти водовід'ємного засобу (розчину сульфатної кислоти). Реакція йде через стадію утворення і наступний розклад проміжної сполуки – естеру:

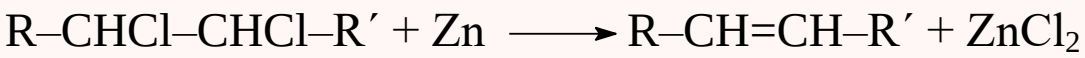


Способи утворення

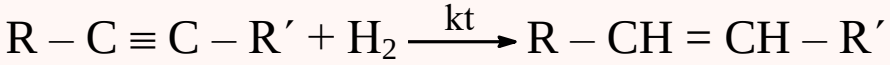
2. Дія спиртового розчину лугу на галогенопохідні вуглеводнів (відщеплення Гідрогену здійснюється за правилом Зайцева):



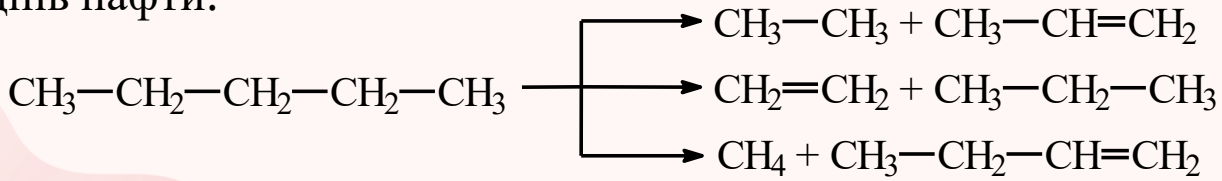
3. Дія металічного цинку чи магнію на дигалогенопохідні вуглеводнів:



4. Гідруванням сполук з потрійним зв'язком над не дуже активним каталізатором (залізо, частково "отруєне" паладієм чи платиною):



5. Крекінг алканів. Це головний промисловий спосіб утворення олефінів із вуглеводнів нафти:



Будова подвійного зв’язку

Атоми Карбону, між якими є подвійний зв’язок, знаходяться в стані sp^2–гібридизації: в гібридизації беруть участь одна s- і дві p-орбіталі з них перебувають в одній площині під кутом 120° відносно одна одної, і одну негібридну гантелеподібну p-орбіталь, вісь якої розташована під прямим кутом до площини осей трьох sp^2-орбіталей. При цьому атомні p-орбіталі перекриваються не в між’ядерному просторі, а поза ним. Тому таке “бічне” перекривання менш ефективне, ніж осьовий, і, отже, π-зв’язок є менш міцний, ніж σ–зв’язок. Кожна з решти гібридних орбіталей атомів Карбону перекривається із s-орбіталлю атомів Гідрогену приводячи до утворення в тій самій площині чотирьох σ-зв’язків С–Н. Дві негібридні p-орбіталі атомів Карбону взаємно перекриваються і утворюють π-зв’язок, максимальна густина якого розташована перпендикулярно площині σ-зв’язків (рис. 4.1-4.3).

Отже, подвійний зв’язок алкенів являє собою поєднання σ- і π-зв’язків. π-зв’язок менш міцний, ніж σ-зв’язок, оскільки p-орбіталі з паралельними осями перекриваються значно менше, ніж у разі утворення тими самим орбіталями та s-орбіталями σ-зв’язку (перекривання здійснюється по осі орбіталей). У зв’язку з цим π-зв’язок легко розривається й переходить у два нові σ-зв’язки з допомогою приєднання в місці подвійного зв’язку двох атомів або груп атомів реагентів.

Будова подвійного зв’язку

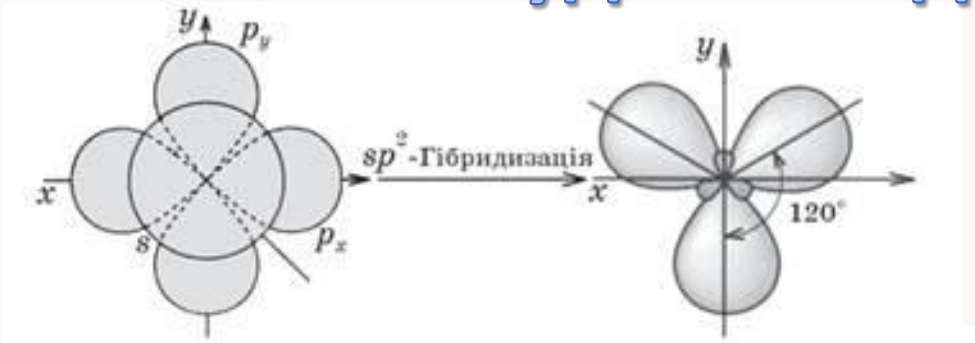


Рис. 4.1. Схема утворення sp^2-гібридних електронних орбіталей атома Карбону

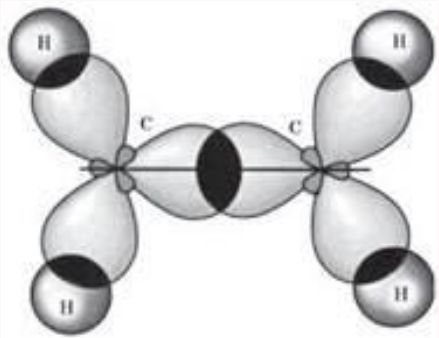


Рис. 4.2. Схема утворення σ-зв’язків в молекулі етилену

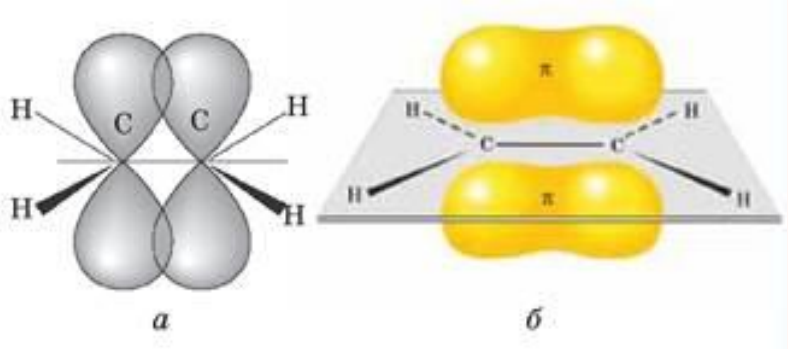


Рис. 4.3. Схема перекривання р-електронних орбіталей і утворення π-зв’язку в молекулі етилену

Фізичні властивості

Фізичні властивості алкенів закономірно змінюються зі збільшенням кількості атомів Карбону у їх складі: алкени, які мають у молекулах 2-4 атоми Карбону за нормальних умов є газами; наступні тринадцять (від C_5 до C_{17}) – рідини; починаючи з C_{18} – тверді речовини.

Зі збільшенням молекулярної маси сполук поступово зростають:

- температури кипіння;
- температури плавлення;
- густина.

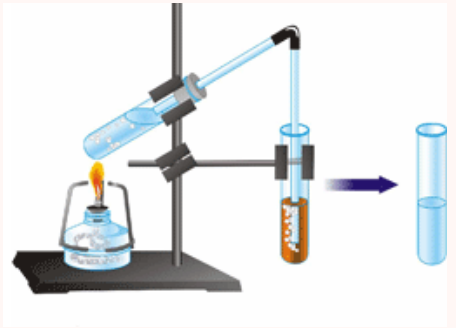
Ізомери з більш розгалуженим карбоновим ланцюгом, як правило, мають трохи меншу густину у рідкому та твердому стані, у порівнянні з ізомерами з нерозгалуженим ланцюгом.

Усі ненасичені вуглеводні практично не розчиняються у воді, але добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках.

Хімічні властивості

Хімічні властивості етилених вуглеводнів переважно визначаються наявністю в їх молекулі кратного зв'язку. Для алкенів характерні реакції приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку.

1. Реакція гідрування. Газоподібний водень у присутності каталізаторів (Ni, Pd, Pt) приєднується до олефінів за подвійним C=C-зв'язком, перетворюючи їх на алкани (***синтез П. Сабатьє***): $R - CH = CH_2 + H_2 \longrightarrow R - CH_2 - CH_3$



2. Якісна реакція на подвійний зв'язок. При пропусканні алкенів крізь бромну воду (жовтого кольору) відбувається її знебарвлення, що свідчить про здійснення реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

Найбільш енергійно із галогенів приєднується хлор, важче – йод. Реакцією приєднання брому часто користуються як якісною реакцією на подвійний та потрійний зв'язки. Ознакою наявності подвійного зв'язку є моментальне знебарвлення краплі брому без виділення газоподібного гідроген броміду.

Хімічні властивості

3. Приєднання галогеноводнів. Приєднання йде за ***правилом В. Марковникова***: *при взаємодії несиметричних ненасичених вуглеводнів з галогеноводнями атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атому Карбону (Карбону, що з'єднаний з більшою кількістю Гідрогенів) при подвійному зв'язку, а атом галогену – до менш гідрогенізованого:*

$$CH_3 - CH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CHCl - CH_3$$

Володимир Васильович Марковников (22.12.1838 – 11.02.1904 рр.)

4. Ефект Хараша: в присутності пероксидних сполук (H_2O_2, Na_2O_2) діє пероксидний ефект М. Хараша (1933 р.) – приєднання гідроген броміду відбувається всупереч правила Марковникова:

$$H_3C - CH = CH_2 \xrightarrow[RCOO\bullet]{HBr} H_3C - CH_2 - CH_2Br$$

Це пов'язано зі зміною механізму реакції, яка в присутності пероксидів протікає не як електрофільне, а як радикальне приєднання.

Хімічні властивості

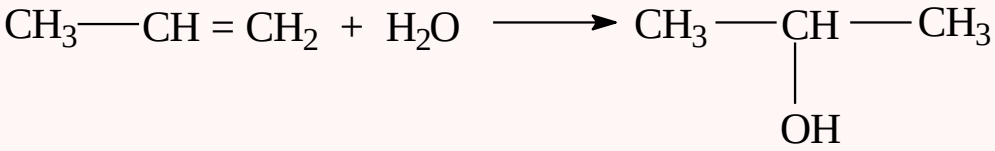
5. Реакція Вагнера (якісна реакція на подвійний зв'язок) **–** відбувається окиснення алкенів калій перманганатом у нейтральному середовищі, що призводить до утворення гліколів – двоатомних спиртів:

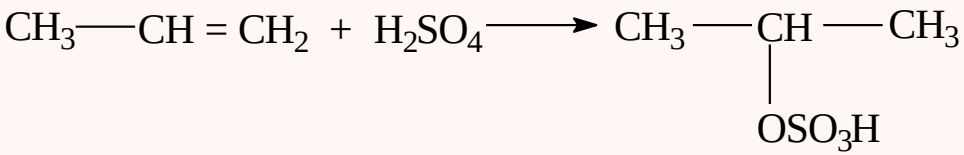
$$3H_2C = CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3CH_2OH - CH_2OH + 2KOH + 2MnO_2$$

Кислі розчини калій перманганату окиснюють алкени з розривом ланцюга за подвійним зв'язком з утворенням кислот та кетонів.

6. Приєднання води (реакція гідратації) та сульфатної кислоти.

Вода (у кислому середовищі) і кислоти приєднуються до олефінів за правилом Марковникова:





Хімічні властивості

7. Реакція полімеризації:

$$n H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{P,\ t^0,\ kat} \left(CH_2{-}CH_2\right)_n$$

етилен (мономер) — поліетилен (полімер)

8. Реакція горіння: етилен горить світним полум'ям з утворенням вуглекислого газу і води:

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

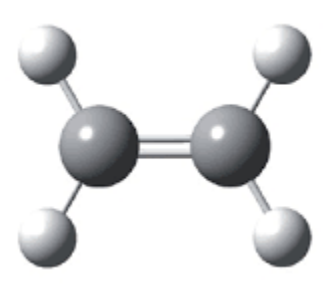
9. При дії концентрованих розчинів окисників (калій перманганат, хромова кислота, нітратна кислота) молекула алкену розривається за місцем подвійного зв'язку, утворюючи кетони або карбонові кислоти:

$$H_3C - C(CH_3) = CH - CH_3 \xrightarrow{o} H_3C - CO - CH_3 + H_3C - COOH$$

$$H_3C - CH = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{o} H_3C - COOH + H_3C - CH_2 - COOH$$

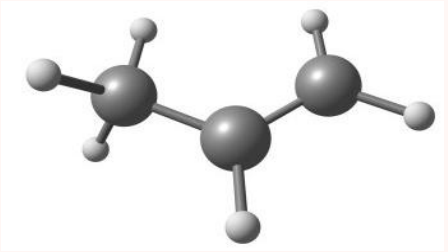
Окремі представники

Етилен C_2H_4 – безбарвний газ, розчинний в етанолі і мало – у воді, має слабкий ледве солодкуватий запах, горить слабко кіптявим полум'ям, вибухонебезпечний. Ним багаті гази крекінгу (до 20% загальної маси) і коксовий газ (3-5 %). Його застосовують для одержання етилового спирту, поліетилену, етилбензену, вінілхлориду, антифризів (речовин, що зменшують температуру замерзання води в моторах) та інших органічних речовин.



У медицині та ветеринарії етилен використовують як наркотичний лікарський засіб, в рослинництві для прискорення дозрівання плодів (помідорів, лимонів тощо). Етилен – перший з виявлених газоподібних рослинних гормонів, що має дуже широкий спектр біологічних ефектів. Він виконує у життєвому циклі рослин різноманітні функції, серед яких контроль розвитку проростка, дозрівання плодів (зокрема, фруктів), розпускання бутонів (процес цвітіння), старіння та опадання листя та квіток. Етилен називають також гормоном стресу, оскільки він бере участь у реакції рослин на біотичний і абіотичний стрес, і синтез їх у органах рослин посилюється у відповідь різного роду ушкодження.

Окремі представники

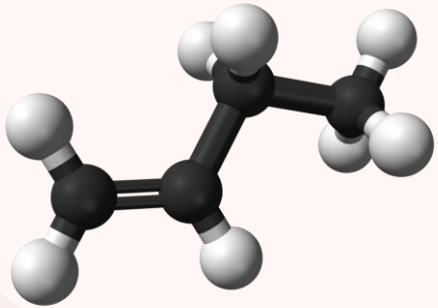


Пропілен C_3H_6 – безбарвний газ з слабким запахом, розчинний в органічних розчинниках, частково – у воді. Одержують разом з етиленом при піролізі та крекінгу різних видів нафтової сировини. Пропілен компонент моторного палива, його використовують як сировину для одержання поліпропілену, ізопропілового спирту, ізопропілбензену. З ізопропілового спирту одержують ацетон, з ізопропілбензену – ацетон і фенол. Пропілен використовують як наркотичний засіб, для одержання акрилонітрилу, кумолу, бутанолів тощо.

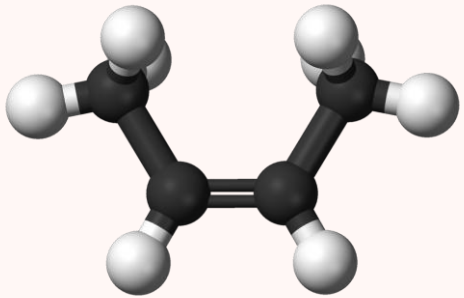
Пропілен є горючою речовиною з температурою самозаймання 410 °С і концентраційними межами запалення в суміші з повітрям 2,0–11,1 % (об'ємних). Гранично допустима концентрація (ГДК) становить 30 мг/м³. Діє трохи сильніше ніж етилен. Мінімальна наркотична концентрація становить близько 40–50 % в суміші з повітрям або киснем. Людина відчуває запах при 0,0173–0,024 мг/л. Концентрація 15 % спричиняє непритомність через 30 хв., 24 % – через 3 хв., 35–40 % – через 20 с.

Окремі представники

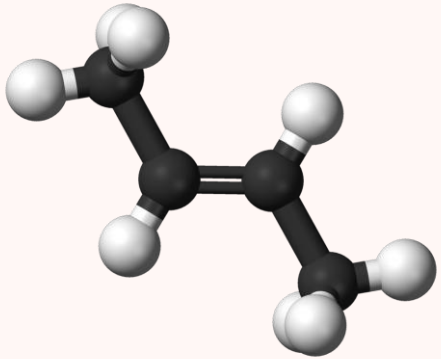
Бутилени C_4H_8 – безбарвні гази з слабким запахом, слабо розчинні у воді, добре – в органічних розчинниках, вибухоне безпечні, існує у вигляді 4 ізомерних сполук. Їх одержують із бутан-бутиленової фракції нафтопереробки і шляхом каталітичної дегідратації бутанолів. Бутилени застосовують для одержання бутадієну і бутадієнових каучуків, ізооктану, бутилкаучуку, поліізобутилену, полібутенів, метилетилкетону, антиоксидантів тощо. Бутени подразнюють слизові оболонки очей і дихальних шляхів; ГДК 0,15 мг/л. Горючі, вибухонебезпечні; температура спалаху від −80 до −73 °С.



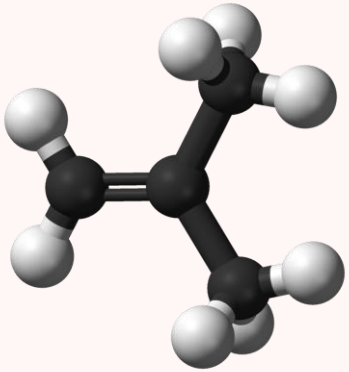
бутен-1



цис-бутен-2



транс-бутен-2



2-метилпропен (ізобутилен)

Тестові завдання

1. Алкени добувають із:

A моно- і дигалогенопохідних алкенів;
B дією лужних металів на галогенопохідних вуглуводнів;
C дією водних розчинів лугів;
D дією спиртових розчинів лугів

2. Результатом окиснення алкенів водним розчином калій перманганату у кислому середовищі є:

A карбонова кислота;
B двоатомний спирт;
C триатомний спирт;
D альдегід.

3. Якісна реакція на подвійний зв'язок – це взаємодія з алкену:

A металічним натрієм;
B натрій гідроксидом;
C бромною водою;
D гідроген бромідом.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

4. Алкени добувають з:

A спиртів;
B фенолів;
C ароматичних сполук;
D циклоалканів.

5. Алкени містять:

A одинарні σ-зв’язки;
B подвійний зв’язок (один σ- і один π-зв’язок);
C потрійні зв’язки;
D два подвійних зв’язки.

6. В результаті дегідратації бутанолу-2 утворюється:

A бутан;
B бутин;
C бутен-1;
D бутен-2.

Тестові завдання

7. При дії гідроген броміду на ізопентен-1 утвориться:

A 2-бром-2-метилбутан;
B 2-бром-3-метилбутан;
C 2-бромпентен-1;
D 1,2-дибромбутан.

8. Алкени – це:

A парафіни;
B олефіни;
C ацетиленові вуглеводні;
D арени.

9. В результаті реакції гідрування ізопропілацетилену утворюється:

A ізопентен-1;
B 2-метилпентен-1;
C 2-метилпентен-2;
D ізобутен.

10. Ізомером ізогексену-1 є:

A 3,3-диметилбутен-1; **B** ізопентен-1; **C** 4-метилпентен-1; **D** ізопентен-2.

Тема 5. Алкадієни

План

1. Теоретичні основи. Класифікація
2. Номенклатура та ізомерія
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Будова дієнів з супряженими зв’язками
6. Хімічні властивості
7. Поняття про будову природного каучука
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 60-68.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 254-267.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 118-129.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 146-167.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 115-123.

Теоретичні основи. Класифікація

Існують ненасичені вуглеводні і багато інших органічних сполук, які містять у молекулі два і більше подвійних зв’язків.

Сполуки такого типу підрозділяються за кількістю подвійних зв’язків і за їх взаємним розташуванням у молекулі. За кількістю подвійних зв’язків розрізняють ненасичені вуглеводні з двома подвійними зв’язками (алкадієни) і більшою кількістю подвійних зв’язків (алкаполієни або полієни).

За взаємним розташуванням зв’язків у молекулі розрізняють:

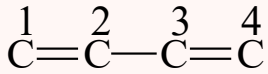
а) сполуки, у яких два подвійних зв’язки знаходяться біля одного атома Карбону – ***кумульовані зв’язки*** C=C=C;

б) сполуки з подвійними зв’язками, які відділені в молекулі двома або більшою кількістю простих зв’язків – ***ізольовані зв’язки*** –C–C=C–C–C–C=C–;

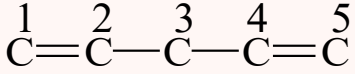
в) сполуки з подвійними зв’язками, які чергуються з простими зв’язками, – ***супряжені або кон’юговані зв’язки*** –C=C–C=C–C=C–C–.

Номенклатура

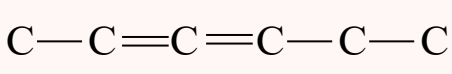
Вуглеводні, які містять декілька подвійних зв'язків, мають назви: алкадієни, алкатрієни, алкатетраєни і т. ін. Частки *ди-*, *три-*, *тетра-* і т. ін. вказують число подвійних зв'язків. Положення кожного із них вказують меншим номером з двох атомів Карбону, пов'язаних подвійним зв'язком. Ланцюг нумерують так, щоб подвійні зв'язки були позначені найменшими цифрами, наприклад:



бутадієн-1,3



пентадієн-1,4



гексадієн-2,3 (але не гексадієн-3,4)

Ізомерія алкадієнів і полієнів залежить від будови вуглеводневого ланцюга і від розташування подвійних зв'язків.

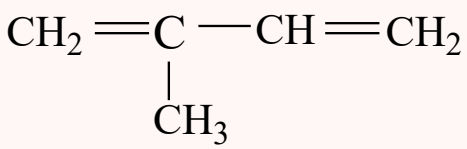
У алкадієнів виявляється особливий вид ізомерії, який називається *цис-транс*-ізомерією.

Сполуки з супряженими (або кон'югованими) зв'язками дуже поширені в природі і мають важливе значення в процесах життєдіяльності рослин і тварин.

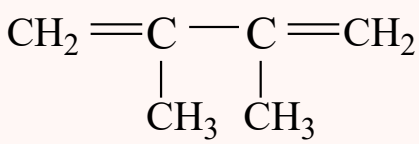
Ізомерія

Найпростішим вуглеводнем з супряженими подвійними зв'язками є бутан, який можна назвати дивінілом, бутадієн-1,3 $CH_2=CH–CH=CH_2$. Його гомологи:

пентадієн-1,3
(пиперилен)



2-метилбутадієн-1,3
(ізопрен)



2,3-диметилбутадієн-1,3

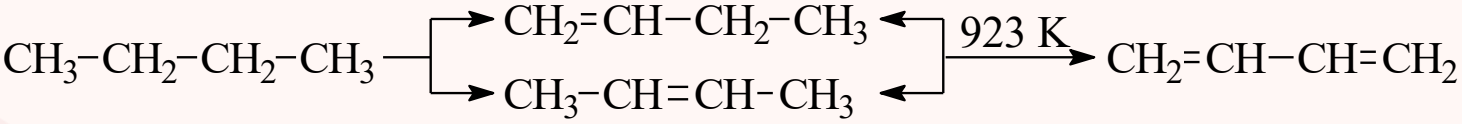
У рослинах і тваринах розповсюджені досить складні вуглеводні полієнової будови, які мають склад $C_{40}H_{56}$. Прикладом може бути лікопін, який складається з 8 залишків ізопрену, має 13 подвійних в основному супряжених зв'язків. Лікопін – вуглеводень жовто-червоного кольору, який входить до складу пігментів, що визначають забарвлення помідорів, шипшини і плодів інших рослин.

Способи утворення

Розглянемо деякі способи отримання найбільш важливих представників дієнових вуглеводнів – похідних алкадієнів-1,3.

1. Отримання із продуктів піролізу нафти. Дивініл і ізопрен можуть бути вилучені із продуктів піролізу нафти.

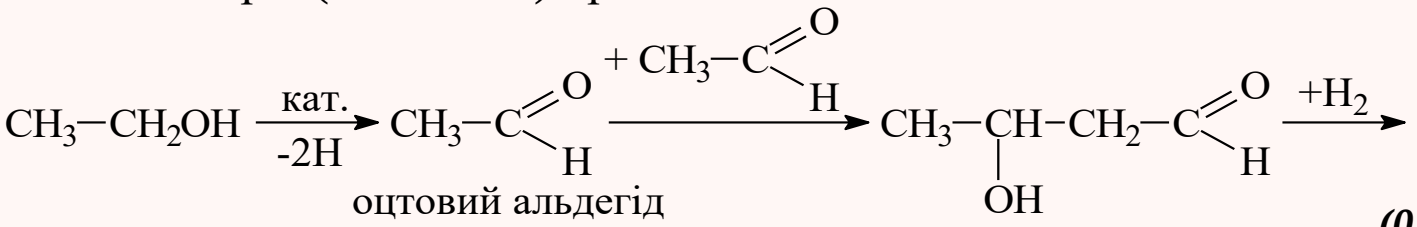
2. Дегідрування. Основний промисловий спосіб синтезу бутадієну-1,3 (дивінілу) полягає в дегідруванні н-бутану або н-бутилену над хромоалюмінієвим (хром (III) оксид на алюміній оксиді) каталізатором:



Способи утворення

3. Синтез Лебедєва. Вперше в СРСР дивініл був отриманий методом каталітичного перетворення етилового спирту за С.В. Лебедєвим (1931 р.). Цей метод потім було покладено в основу промислового синтезу дивінілу.

Процес протікає із застосуванням дегідратуюче-дегідруючих каталізаторів (MnO-ZnO) при 723 К:



оцтовий альдегід

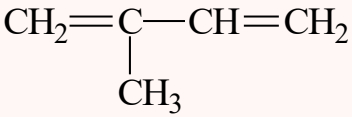
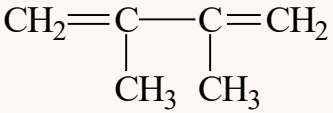
дивініл (~80%)

С.В. Лебедєв
(02.11.1902-03.07.1974 рр.)
видатний хімік

Фізичні властивості

Бутадієн в звичайних умовах являє собою газ, а його гомологи є рідинами. Характер зміни фізичних властивостей в гомологічному ряді і загальні закономірності, відмічені для алкенів, зберігають своє значення і для дієнових і полієнових вуглеводнів (табл. 5.1).

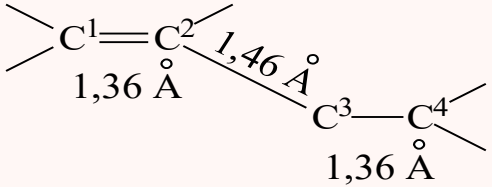
Таблиця 5.1. Фізичні властивості дієнових вуглеводнів

Назва	Формула	Температура, К		Густина d_4^{20}
		плавлення	кипіння	
Дивініл (бутадієн-1,3)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	164,1	268,5	0,627
Піперилен (пентадієн -1,3)	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	185,5	315	0,673
Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3)		127,1	307,1	0,681
Діізопропеніл (2,3-диметил-бутадієн-1,3)		196,9	342,6	0,745 (при 273 К)

Будова дієнів з супряженими зв’язками

Будова вуглеводнів з супряженими подвійними зв’язками. Супряжені дієнові вуглеводні привертали увагу дослідників незвичайними хімічними властивостями, які різко відрізняються від вуглеводнів з ізольованими подвійними зв’язками.

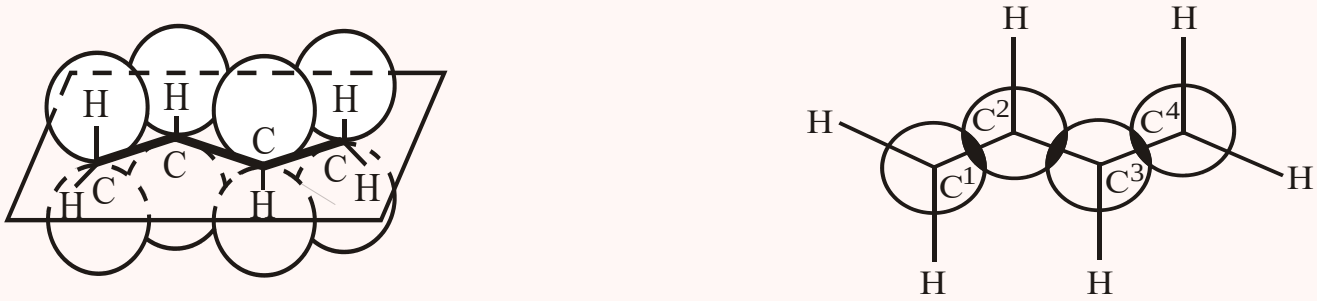
В результаті електронографічного дослідження бутадієну-1,3 було встановлено, що довжина подвійного зв’язку між C^1 і C^2, C^3 і C^4 трохи більша, ніж подвійного зв’язку в етилені. В той же час простий між C^2 і C^3 коротше звичайного σ-зв’язку в молекулі етану і за довжиною дещо наближається до подвійного. Молекулу бутадієну-1,3 можна записати в такому вигляді:



(порівняйте: довжина звичайного σ-зв’язку дорівнює 1,54Å, а в етилену – 1,34 Å).

Будова дієнів з супряженими зв’язками

Таким чином, в цих системах намічається тенденція до вирівнювання довжин карбон-карбонових зв’язків. Встановлено також, що молекула бутадієну-1,3 плоска, тобто її атоми розташовані в одній площині. В другій же площині, перпендикулярній першій, знаходяться 2*p*-орбіталі всіх чотирьох атомів Карбону (рис. 5.1).

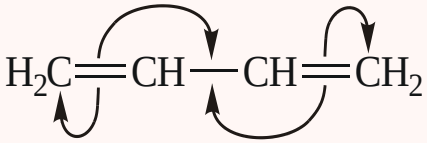


а б

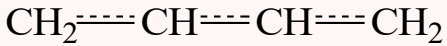
Рис. 5.1. Виникнення π-зв’язків в молекулі бутадієну-1,3 за рахунок перекриття 2p-орбіталей: а – вид збоку; б – вид зверху

Будова дієнів з супряженими зв’язками

В результаті проходить повне перекривання електронних хмар не тільки між C^1 і C^2, C^3 і C^4 , але і між C^2 і C^3 (в останньому випадку, правда, перекривання дещо менше). Отже, в молекулі бутадієну-1,3, яка являє собою супряжену систему π-електронів, немає “чистих” подвійних і простих зв’язків, а спостерігається рівномірний розподіл π-електронної густини по всій молекулі з утворенням єдиної молекулярної орбіталі. Схематично це можна показати таким чином:



або



Взаємодія двох або декількох сусідніх π-зв’язків з утворенням єдиної π-електронної хмари, в результаті чого може легко проходити передача взаємовпливу атомів цієї системи, як відомо, називається ***ефектом супряження***.

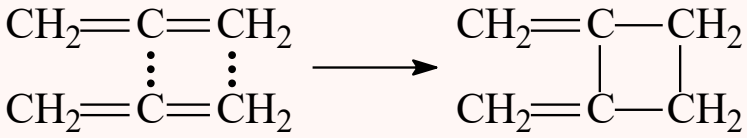
Будова дієнів з супряженими зв’язками

Цей ефект забезпечує пониження загальної енергії молекули. Тому дієни з супряженими подвійними зв’язками – досить стійкі системи.

Стан супряження подвійних зв’язків в не реагуючій молекулі називається ***статичним ефектом супряження***. Цей ефект сприяє пониженню загальної енергії молекули. Тому дієни з супряженими подвійними зв’язками доволі стійкі системи. Якщо ж дієн з такими зв’язками вступає в взаємодію з реагентом, під впливом якого проходить перерозподіл електронної густини в молекулі, то виникає стан ***динамічного ефекту супряження***. Електрофільні і нуклеофільні реагенти викликають перерозподіл електричної густини і поляризацію молекули, а взаємодія вільних радикалів приводить до радикалізації супряжених дієнових вуглеводнів.

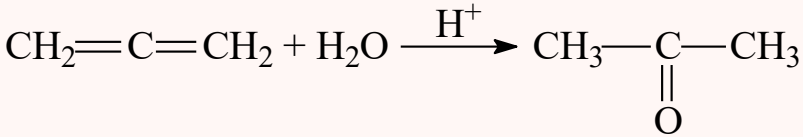
Хімічні властивості

Алени не відрізняються скільки-небудь помітно за реакціями від олефінів за винятком полімеризації при нагріванні до 423 К. При цьому ален утворює димери, тримери і тетрамери з чотиричленним циклом (С.В. Лебедєв):

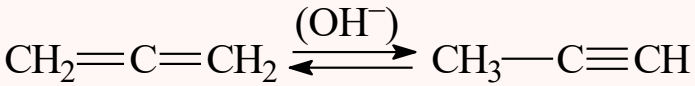


димер

При гідратації в кислому середовищі ален дає ацетон:



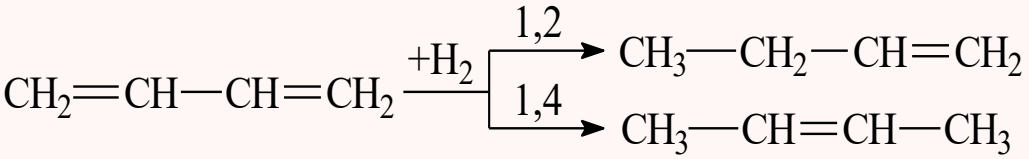
В присутності основних каталізаторів багато аленів в результаті перегрупування перетворюються в алкіни



Хімічні властивості

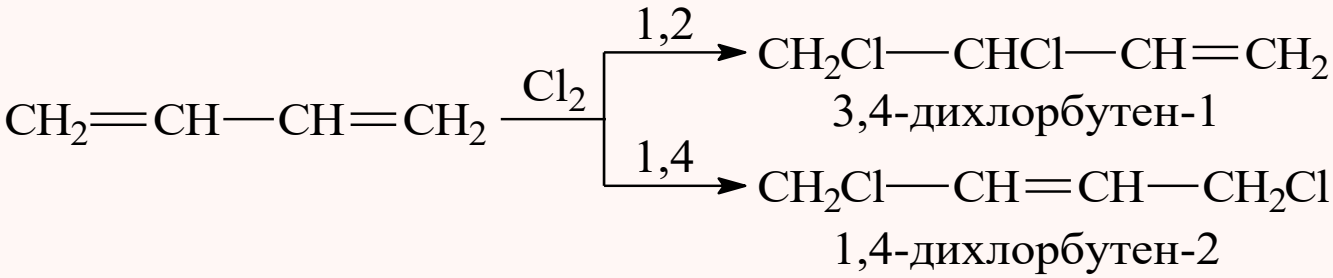
Дієни-1,3 значно більш реакційно здатні, ніж вуглеводні з ізольованими зв'язками в реакціях полярного і радикального приєднання, вони також особливо легко полімеризуються. Характерно, що при цьому поряд із 1,2-приєднанням спостерігається також і 1,4-приєднання.

1. Гідрування. Каталітично збуджений водень приєднується в 1,2 і 1,4-положення:

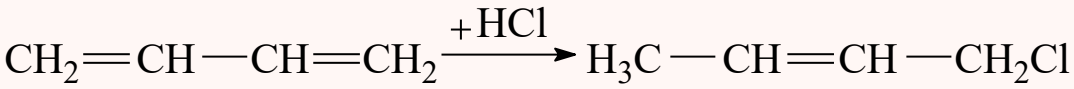


2. Галогенування. Галогени також здатні приєднуватися до супряжених систем в 1,2 і 1,4-положення, причому кількість 1,4-продукту залежить від будови дієнового вуглеводню, природи галогену і умов реакції. Вихід 1,4-продукту зростає при підвищені температури (до визначеної межі) і при переході від хлору і йоду:

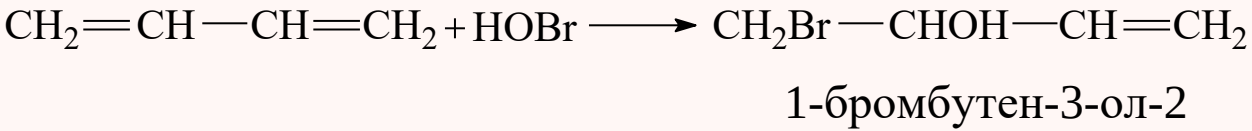
Хімічні властивості



3. Взаємодія з гідроген хлоридом. Гідроген хлорид на 4/5 приєднується в 1,4-положення і лише на 1/5 в положення 1,2:

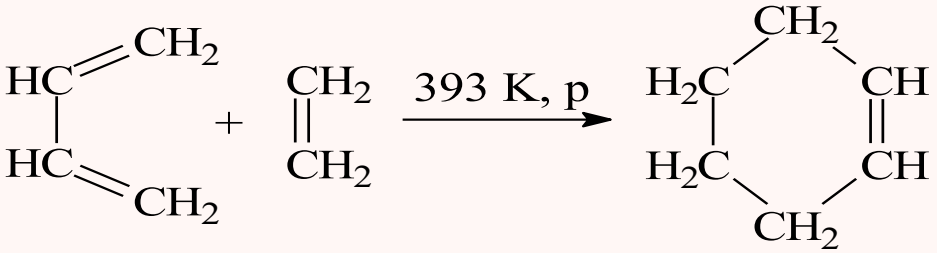


4. Взаємодія з гіпогалогенними кислотами. Гіпогалогенні кислоти приєднуються до дієнів переважно в 1,2-положення:



Хімічні властивості

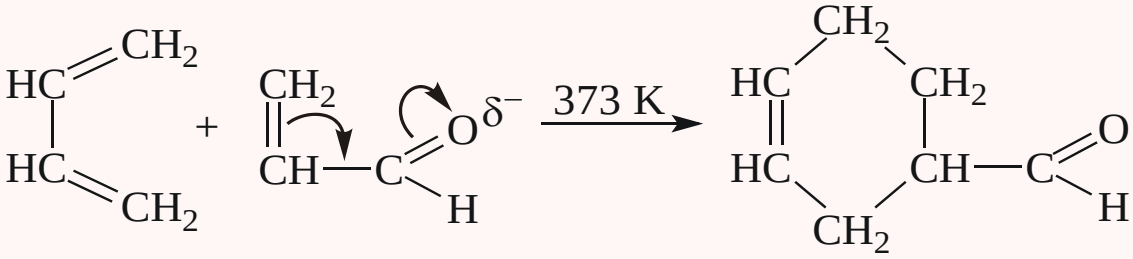
5. Реакція Дільса-Альдера (дієновий синтез). Однією з найбільш важливих реакцій, що застосовуються для отримання багатьох циклічних органічних з'єднань, є дієновий синтез. Смисл цих реакцій у 1,4-приєднанні алкена до дієна з супряженими подвійними зв'язками. Такі реакції відомі як синтез Дільса-Альдера (1929 р.). Найпростішим прикладом дієнового синтезу є реакція приєднання етилену до бутадієну-1,3:



бутадієн-1,3 циклогексен

Особливо легко протікають такі реакції з алкенами, які містять електронно-акцепторні групи ($-NO_2$, $-C\equiv N$, $-CHO$, $-COOH$):

Хімічні властивості



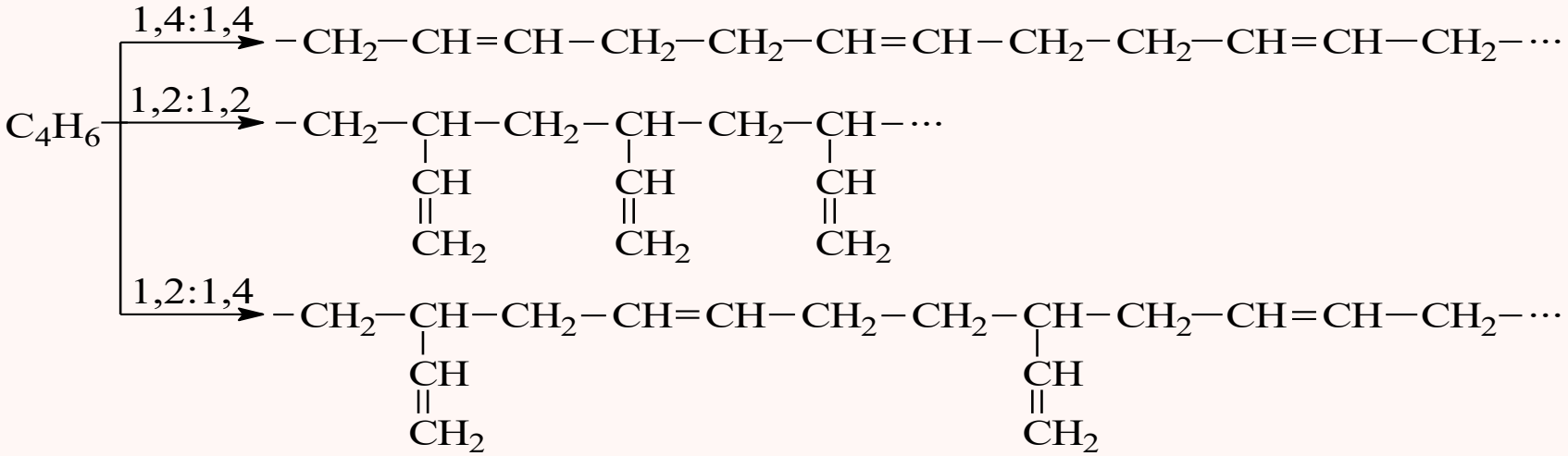
Ненасичені сполуки, що вступають в реакцію з дієнами, називаються дієнофілами.

6. Реакції полімеризації. Практично важливою особливістю дієнових вуглеводнів з супряженими зв'язками є здатність їх полімеризуватися в каучукоподібні продукти.

Швидкість полімеризації залежить від будови дієнів і зовнішніх умов. Заміщення в середині молекули полегшує, на кінці молекули – ускладнює полімеризацію. При нагріванні і під тиском полімеризація прискорюється.

При полімеризації окремі молекули мономерів можуть з'єднуватись одна з одною в 1,2- і 1,4-положення. Можливо також, що одна молекула реагує в 1,2-, а інша – в 1,4-положеннях:

Хімічні властивості



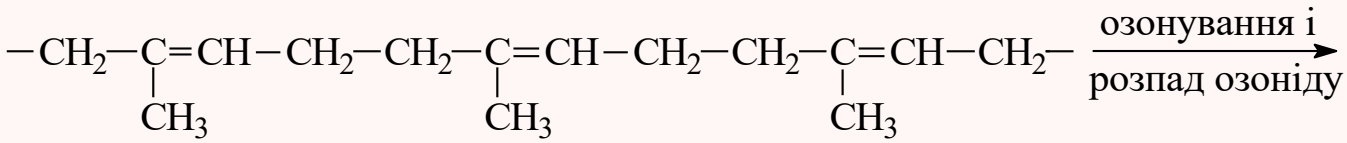
Промисловість особливо цікавить ланцюгова полімеризація дієнових вуглеводнів під впливом каталізаторів або ініціаторів. У ролі каталізаторів використовуються лужні метали, металоорганічні сполуки, а в ролі ініціаторів – органічні та неорганічні пероксиди.

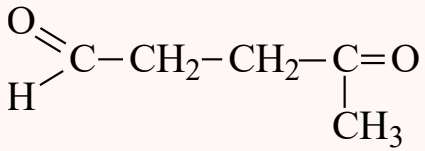
Натуральний каучук добувається із соку деяких рослин. Каучуконосні рослини – гевея, гваюла, кок-сагиз, тау-сагиз, звичайна кульбаба. При коагуляції молочного соку перерахованих рослин виділяється каучук.

Поняття про будову природного каучука

Промислове значення має в теперішній час отримання натурального каучуку тільки на основі культивованих плантацій тропічного дерева гевеї. За хімічним складом натуральний каучук являє собою стереорегулярний цис-полімер ізопрену. Транс-полімер ізопрену також зустрічається в природі у вигляді гутаперчі.

Будову каучуку було доведено методом озонування (К. Гаррієс), причому був отриманий левуліновий альдегід:





К.Д. Гаррієс (15.08.1866-22.09.1923 рр.) німецький хімік

Поняття про будову природного каучука

Натуральний каучук мають небагато країн. Інші країни або купують натуральний каучук, або замінюють його синтетичним. Піонером в організації великого промислового виробництва синтетичного каучуку був Радянський Союз.

У наш час в практиці використовують синтетичний каучук, отриманий із дивінілу, хлоропрену і інших мономерів.

Дивінілові каучуки (бутадієнові каучуки) $[-CH_2CH=CHCH_2-]_n$ отримують полімеризацією бутадієну на каталізаторі Циглера-Натта в розчині. Не пластикується. Вулканізується сіркою. Гуми зносо- і морозостійкі. Використовується (звичайно в суміші з іншими синтетичними або натуральним каучуками) в промисловості шин, гумотехнічних виробів (ГТВ), для ізоляції кабелів.

Хлоропренові каучуки (неопрен) $[-CH_2C(Cl)=CHCH_2-]_n$ одержують емульсійною полімеризацією хлоропрену. Вулканізується оксидами металів (ZnO, MgO і інші). Гуми, масло-, бензо-, озоно-, тепло-, зносостійкі, негорючі, стійкі до дії лугів, розбавлених кислот.

Поняття про будову природного каучука

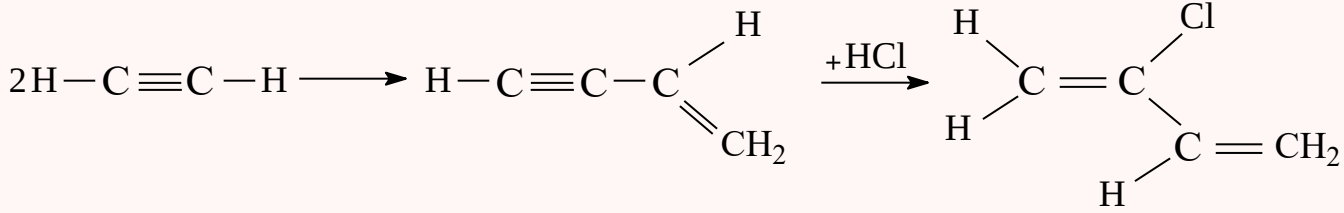
Використовуються в виробництві ГТВ, клеїв, для ізоляції проводів і кабелів, футеровки хімічної апаратури і валів. Використовується також у вигляді латексу.

Каучук – пластичний матеріал. Для того щоб додати йому міцності, зносостійкості, еластичності, стійкості до зміни температури, дії розчинників і хімічних реагентів, його піддають вулканізації.

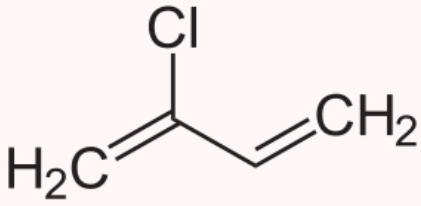
Вулканізація – перетворення каучуку в гуму. При вулканізації лінійні макромолекули каучука взаємодіють з вулканізуючим агентом, головним чином – сіркою, утворює трьохмірну (“зшиту”) вулканізовану сітку. В результаті вулканізації різко підвищуються міцність, еластичність, тепло- і морозостійкість каучуку, знижується його розчинність в органічних розчинниках. Суміш, що вулканізується, містить прискорювачі, активатори вулканізації, а також інші необхідні інгредієнти, наприклад, наповнювачі, пластифікатори. Вулканізацію здійснюють звичайно при 413-453 К в спеціальних апаратах – вулканізаторах.

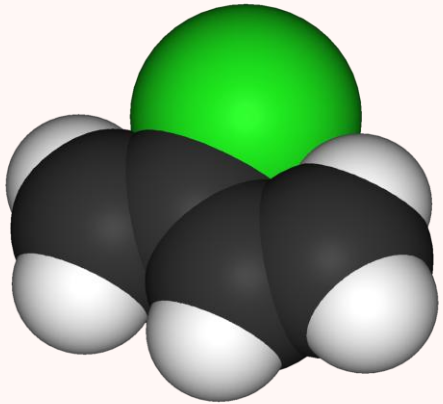
Окремі представники

Хлоропрен (хлорбутадієн, 2-хлор-1,3-бутадієн), – безбарвна рідина, $t_{кип}$ – 59,4 °С. Сировина для отримання хлоропренових каучуків. Його полімер відомий під назвою *неопрен* (торгова марка компанії Дюпон). Починаючи з 60-х років XX століття хлоропрен отримують із ацетилену через вінілацетилен:



Пізніше більшого поширення набуло отримання хлоропрену із бутадієну.





Окремі представники

Хлоропреновий каучук (CR) має такі властивості: гарна хімічна стійкість; висока стійкість до старіння та озону; низький ризик заскління; краща зносостійкість, ніж у натурального каучуку (NR). Хлоропренові еластомери жорсткі, зазвичай м'які, але завжди деформуються пружно під навантаженням. Після навантаження еластомери повертаються до своєї первісної форми. При нагріванні еластомери не стають пластичними (і не деформуються) та не плавляться. За високих температур відбувається розкладання і матеріал руйнується.

Хлоропрен – це хімікат, що використовується для виробництва синтетичного каучуку, широко відомого як неопрен.

Виробництво гумотехнічних виробів: конвеєрних стрічок, приводних ременів, рукавів, шлангів, водолазних костюмів електроізоляційних матеріалів, технічних пластин. З CR виготовляють також оболонки та кабелів, захисні покриття.

Окремі представники

Бутадієн (дивініл) $CH_2=CH—CH=CH_2$ – ненасичений вуглеводень з двома подвійними зв'язками. Бутадієн являє собою газ, який при -4,5 °С скраплюється у рідину. В повітрі з концентрацією 1,4-16,3 % об. утворює вибухонебезпечну суміш. 1,3-бутадієн є типовим дієновим вуглеводнем і володіє високою реакційною здатністю. Легко вступає в реакції полімеризації, у тому числі з іншими ненасиченими сполуками – реакції кополімеризації (зі стиролом, ефірами та нітрилом акрилової та метакрилової кислот, ізопрену, ізобутиленом і іншими).

Бутадієн є сильним канцерогеном, проявляє мутагенну, ембріо- і гонадотропну дію, токсичний. Дивініл є найсильнішим канцерогеном у сигаретному диму, вдвічі сильніший за акрилонітрил. Збільшена кількість ракових захворювань виявлена у працівників промисловості, які тривалий час зазнавали впливу 1,3-бутадієну. Вражаються переважно кровотворна та лімфатична системи (лейкемія та лімфома). Жінки мають вищу чутливість до можливих канцерогенних ефектів бутадієну ніж чоловіки, що пов'язують із впливом на естрогенові рецептори.

Тестові завдання

1. Алкадієни мають:

A один подвійний зв’язок; **B** три подвійні зв’язки;

C два подвійні зв’язки; **D** один подвійний та один потрійний зв’язок.

2. Дивініл синтезують за методом:

A Бутлерова; **B** Лєбєдєва;

C Зініна; **D** Дільса-Альдера.

3. Дивініл має формулу:

A $CH_2 = CH - CH = CH_2$;

B $CH_3 - CH = C = CH_2$;

C $CH_2 = C = C - CH_3$;

D $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$.

Тестові завдання

4. Для алкадієнів характерна ізомерія:

A вуглеводневого ланцюга;

B оптична;

C положення подвійних зв'язків;

D вуглеводневого ланцюга і положення зв'язків.

5. Зв'язки, які знаходяться біля одного атома Карбону мають назву:

A супряжені;

B ізольовані;

C кумульовані;

D змішані.

6. При взаємодії бутадієну-1,3 з етеном утвориться:

A бензен;

B циклогексан;

C циклогексен;

D циклогексин.

Тестові завдання

7. В результаті полімерізації алкадієнів отримують:

A полідієни;

B синетичні каучуки;

C поліпропілен;

D поліетилен.

8. Хлоропренові каучуки одержують:

A сополімерізацією бутадієну і етилену;

B полімерізацією бутадієну;

C емульсійною полімеризацією хлоропрену;

D емульсійною полімеризацією бутадієну.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. До каучуконосної рослини відноситься:

A кульбаба;

B кокосова пальма;

C тимофіївка;

D алое.

10. Ненасичені сполуки, що вступають в реакцію з дієнами, називаються:

A гідрофіли;

B сополімери;

C дієнофоби;

D дієнофіли.

Тема 6. Алкіни

План

1. Будова молекули ацетилену
2. Номенклатура та ізомерія алкінів
3. Способи утворення ацетиленових вуглеводнів
4. Фізичні властивості алкінів
5. Хімічні властивості алкінів
6. Застосування алкінів
7. Окремі представники
8. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 51-59.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 268-280.

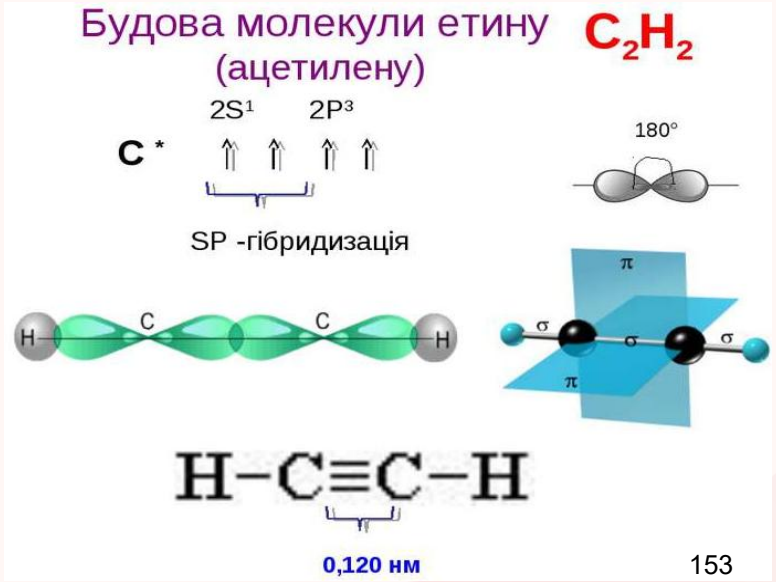
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 110-119.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 167-175.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 107-115.

Будова молекули ацетилену

Фізичними методами дослідження встановлено, що молекула ацетилену має лінійну будову, в ній всі чотири атоми розміщені на одній прямій. Атоми Карбону, що утворюють потрійний зв'язок перебувають у стані sp-гібридизації. Це означає, що в гібридизації беруть участь одна s- і одна p-орбіталі. При цьому кожний атом Карбону утворює дві гібридні орбіталі, які максимально віддалені одна від одної (кут 180°). Одна із sp-гібридних орбіталей приймає участь в утворенні σ-зв'язку С–Н, а друга – на утворення σ-зв'язку С–С. Дві негібридизовані π-орбіталі кожного атома Карбону, що зберегли форму симетричних гантелей, розміщені одна відносно одної під кутом 90°. При бічному перекриванні з подібними орбіталями другого атома Карбону вони утворюють два π-зв'язки, розміщені у двох взаємно перпендикулярних площинах.



Номенклатура алкінів

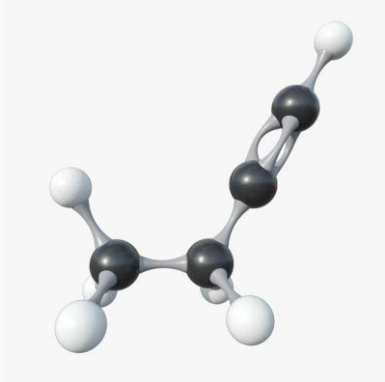
Клас “алкінів” (ацетиленових вуглеводнів) – це сполуки, що містять потрійний зв’язок між атомами Карбону і відповідають загальній формулі $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$. Першим членом гомологічного ряду є вуглеводень ***ацетилен*** HC≡CH.

За номенклатурою IUPAC назви алкінів утворюють від назв відповідного алкану, замінюючи закінчення ***-ан*** на ***-ин (-ін).*** Обирають найдовший ланцюг, що містить потрійний зв’язок і нумерують таким чином, щоб положення потрійного зв’язку мало найменший номер: $HC \equiv C - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$ 4-метилпентин-1

Для CH≡CH зберігається тривіальна назва “*ацетилен*”. Одновалентні радикали, утворені від алкінів, мають закінчення ***-етиніл*** HC≡C–; ***пропаргіл*** $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}$. Для алкінів нескладної будови допускається раціональна номенклатура, згідно з якою алкіни називають додаючи до ацетилену назви радикалів, що заміщують у ньому атоми Гідрогену:

метилацетилен $CH_3{-}C{\equiv}CH$, диметилацетилен $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$,
метилетилацетилен $CH_3{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$

Ізомерія алкінів



Для алкінів характерні два види ізомерії:

1. Структурна (карбонового скелету):

$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ пентин-1;

$HC \equiv C - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$ 4-метилбутин-1 або ізопентин-1

2. Ізомерія положення потрійного зв'язку:

$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ пентин-1;

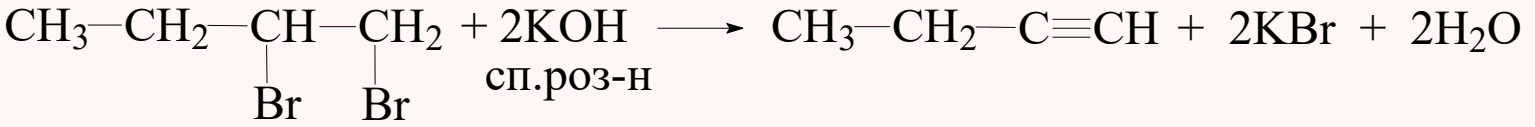
$H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ пентин-2

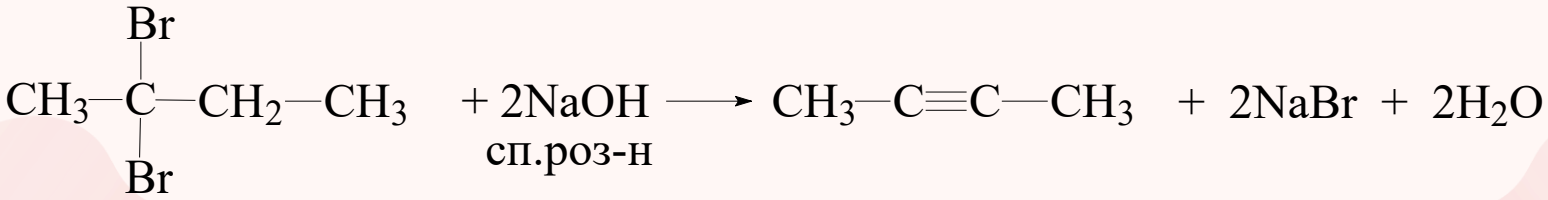
Способи утворення

1. Карбідний метод. Ацетилен у промисловості добувають розкладом кальцій карбіду водою:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH.$$

2. Дією надлишку спиртового розчину лугу на ***віцинальні*** (дигалогенопохідні вуглеводнів, що мають у радикалі два атоми галогену біля сусідніх атомів Карбону) та ***гемінальні*** (дигалогенопохідні вуглеводнів, що мають у радикалі два атоми галогену біля одного і того ж атома Карбону) дигалогенопохідні вуглеводнів:





Способи утворення

3. Піроліз вуглеводнів. Ацетилен добувають піролізом метану за високої температури (1200-1500°С) з наступним швидким охолодженням продуктів реакції. Продукти, отримані в результаті реакції піролізу метану, швидко охолоджуються до температури 90-200°С. Робиться це для того, щоб зберегти ацетилен, оскільки при такій температурі реакція його розкладу припиняється:

$$2CH_4 \rightarrow HC \equiv CH + 3H_2$$

У промисловості також використовують теромоокиснювальний піроліз метану. Цей процес полягає в неповному згорянні суміші метану з киснем при температурі 1450-1500°С і атмосферному тиску. Метан який не прореагував при цій температурі розкладається з утворенням ацетилену і ряду інших продуктів:

$$6CH_4 + 4O_2 \rightarrow HC \equiv CH + CO_2 + 3CO + 8H_2 + 3H_2O$$

Також ацетилен добувають піролізом вуглеводневої сировини (бензину, гасу) за температури 1200-1500°С, який проходить легше ніж піроліз метану:

$$C_6H_{14} \rightarrow 3HC \equiv CH + 4H_2$$

Фізичні властивості

Положення потрійного зв'язку в ланцюгу дуже сильно впливає на температуру кипіння. Густини та показники заломлення ацетиленів значно вищі, ніж олефінів і тим більш парафінів (табл. 6.1). Ацетиленові вуглеводні мають характерні смуги поглинання в інфрачервоному спектрі при 4,75-4,2 μ (2100-2300 $см^{-1}$).

Таблиця 6.1. Фізичні властивості алкінів

Назва	Формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	Густина, d_4^{20}
Етин	C_2H_2	191,2	189,4	0,565 (при т. кип.)
Пропін	C_3H_4	170,3	249,7	0,670 (при т. кип.)
Бутин-1	C_4H_6	150,3	281,5	0,678 (при 273 К)
Бутин-2	C_4H_6	240,7	300,0	0,691
Пентин-1	C_5H_8	178,0	321,5	0,722 (при 273 К)
Пентин-2	C_5H_8	172,0	328,5	0,713 (при 290 К)
2-метилбутин-3	C_5H_8	–	301,0	0,655

Хімічні властивості

I. Реакції приєднання

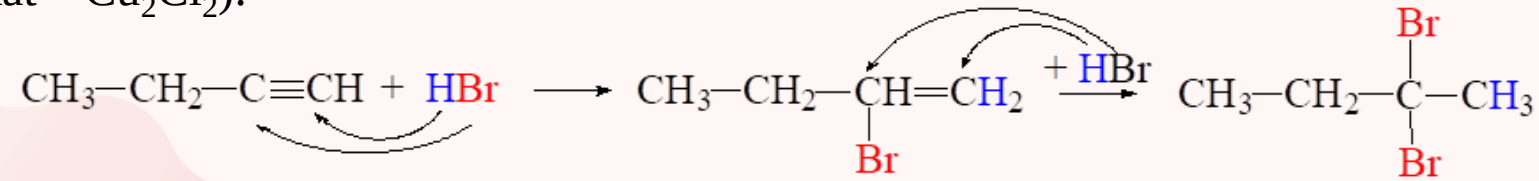
1. Реакція гідрування. Гідруванням алкінів утворюють алкені, які при подальшому гідруванні перетворюються на алкани (kat – Pt):

$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$; $CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$.

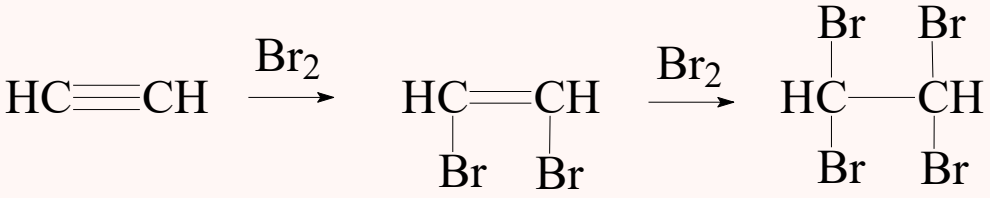
2. Якісна реакція на потрійний зв'язок (бромна вода знебарвлюється):

етин 1,2-диброметен 1,1,2,2-тетраброметан

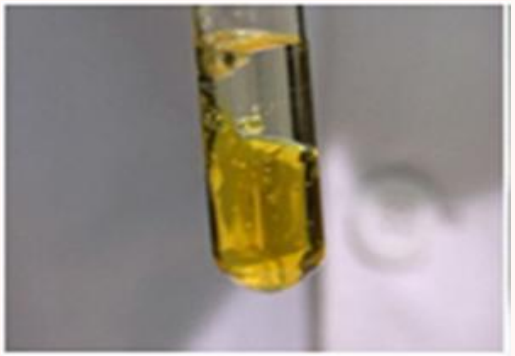
3. Взаємодія алкінів з галогеноводнями здійснюється за правилом Марковникова (kat – Cu_2Cl_2):

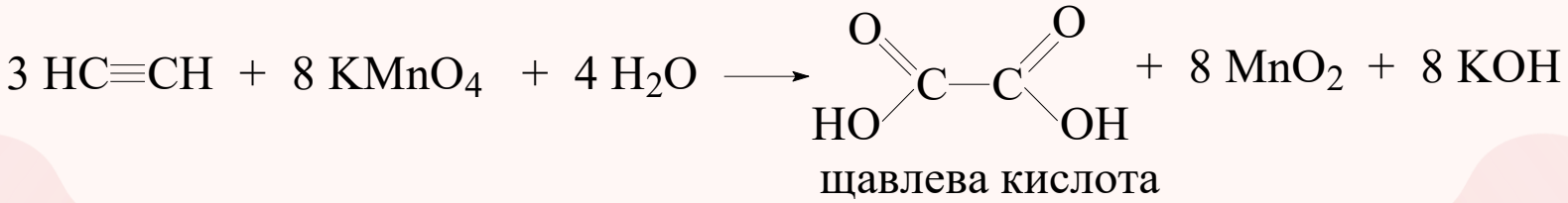


Якісні реакції на потрійний зв’язок



етин 1,2-диброметен 1,1,2,2-тетраброметан

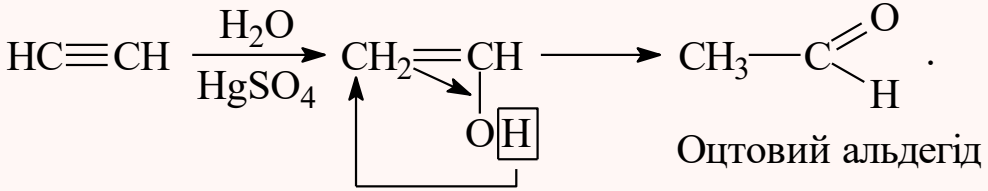




щавлева кислота

Хімічні властивості

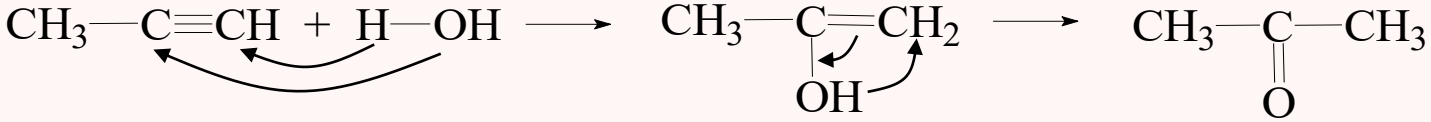
4. Реакція гідратації (реакція Кучерова). При дії води в присутності каталізатора $HgSO_4$ на ацетилен утворюється оцтовий альдегід:



Оцтовий альдегід

Кучеров М.Г. (1850-1911 рр.)

При дії води на любий інший алкін (крім ацетилену) утвориться кетон. Наприклад, при дії води на пропін утвориться ацетон (диметилкетон):



Правило Ельтекова

ацетон

Ельтеков О.П. (1846-1894 рр.)

Здатність ненасичених спирті ізомеризуватись до альдегідів та кетонів пояснюється *правилом Ельтекова*. У 1877 р. О. Ельтеков на підставі своїх досліджень прійшов до висновку про нестійкість ненасичених спиртів з гідроксильною групою при атомі Карбону, пов'язаному подвійним зв'язком.

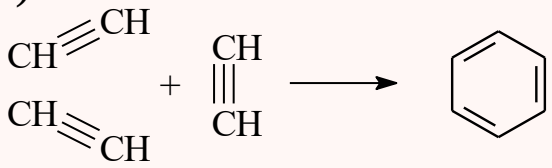
Хімічні властивості

II. Реакції полімеризації

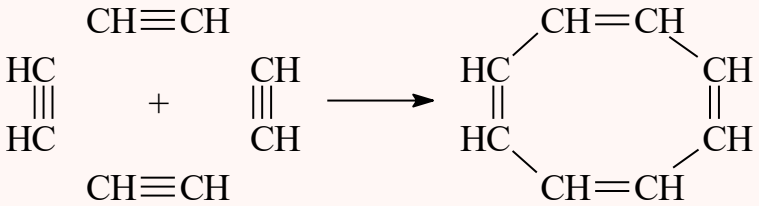
а) реакція димеризації: під впливом каталізатора відбувається лінійна полімеризація ацетилену з утворенням переважно вінілацетилену та дивінілацетилену:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{HC{\equiv}CH} HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{HC{\equiv}CH} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

б) реакція тримеризації (реакція Зелінського): при пропусканні ацетилену над каталізатором (активоване вугілля) при температурі 600 °С утворюється ароматична сполука – бензол (бензен)



в) реакція тетрамеризації (kat – $Ni(CN)_2$) – утворюється циклооктатетраєн:



Хімічні властивості

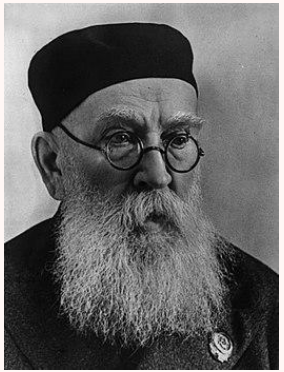
5. Взаємодія з синильною (ціанідною) кислотою

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow H_2C = CH - C \equiv N$$ – акрилонітрил

Акрилонітрил використовується у виробництві синтетичного волокна – ***нітрону***.

6. Реакція окиснення

$$3HC \equiv CH + 10KMnO_4 + H_2O \rightarrow 6CO_2 + 10KOH + 10MnO_2$$



Фаворський О.Є.

(1860-1945 рр.)

III. Реакція ізомеризації

7. Ацетиленові вуглеводні здатні до ізомеризації з переміщенням кратного зв'язку. Під впливом лужних металів потрійний зв'язок переходить в кінець молекули, а дія спиртових розчинів лугів сприяє переходу ацетиленового зв'язку з кінця молекули в центр (***реакція О. Фаворського***):

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \underset{Na}{\overset{C_2H_5ONa}{\rightleftharpoons}} CH_3—C\equiv C—CH_3$$

Хімічні властивості

IV. Реакції заміщення

7. Утворення ацетиленідів. Атоми Гідрогену ацетилену і несиметричні алкіни, що мають будову RC≡CH, можуть заміщуватись на атоми металу утворюючи металічні похідні – ***ацетиленіди***. Це вибухові, забарвлені речовини:

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]^+OH^- \longrightarrow AgC{\equiv}CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

Реакція алкінів з аміакатами аргентуму або купруму (I) є якісною реакцією на наявність кінцевого потрійного зв'язку:

$CH_3 - C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3 - C \equiv C - Ag + H_2O + 2NH_3$

$CH_3 - C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3 - C \equiv C - Ag + H_2O + 2NH_3$

$CH_3 - C \equiv C - CH_3 + [Cu(NH_3)_2]OH \rightarrow$ реакція не проходить

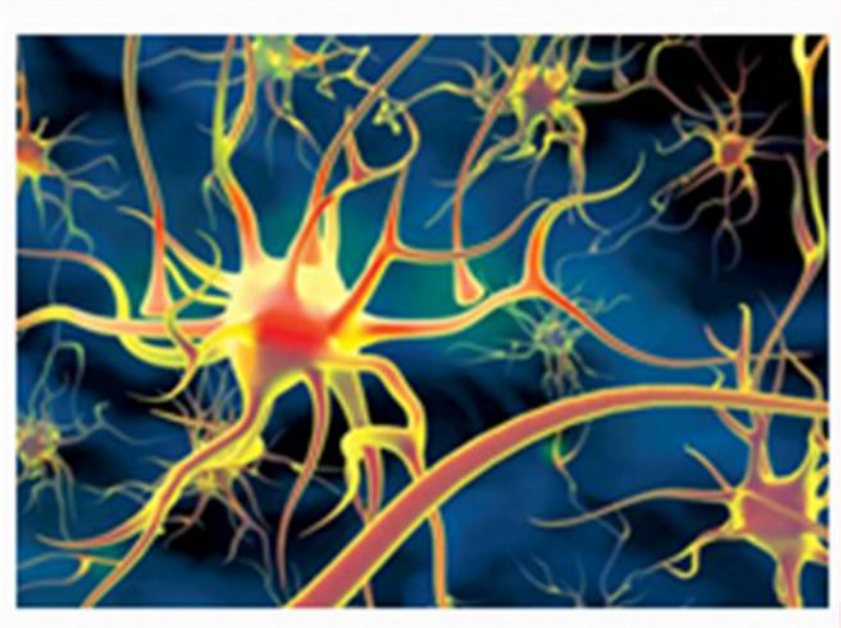
арґентум пропінід – осад білого кольору,

купрум (I) пропінід – осад жовтого кольору,

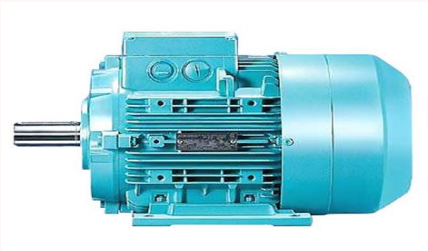
купрум (I) діацетиленід – осад червоного кольору.

Вплив алкінів на організм людини

Тривалі контакти працівників із ацетиленом у виробничих умовах викликають функціональні порушення нервової системи. Його високі концентрації при незначному вмісті кисню призводять до втрати свідомості та набряку легень.

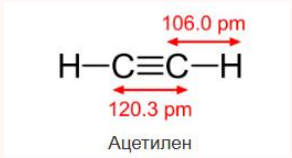


Застосування алкінів



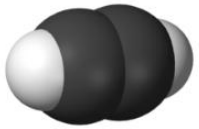
Оскільки ацетилен при згорянні виділяє велику кількість теплоти, його використовують для газового різання та зварювання металів; для добування оцтової кислоти; з ацетилену добувають вихідні речовини для виготовлення пластмас та каучуків; він є сировиною для добування інших органічних сполук; хлоропохідні ацетилену використовують, як розчинники; ацетилен та його похідні використовують для виробництва барвників, лаків, ліків, тощо.

Окремі представники



Ацетилен

Ацетилен


Ацетилен - просторова модель

Ацетилен (етин) C_2H_2 – перший представник ряду алкінів. За нормальних умов це – безбарвний газ, малорозчинний у воді, легший за повітря. При сильному охолодженні переходить відразу в білу кристалічну речовину, минаючи рідкий стан. При −83,6 °С випаровується (сублімує), не розплавляючись. При стисненні розкладається з вибухом, зберігають в балонах, заповнених активованим вугіллям, що просочене ацетоном, в якому ацетилен розчиняється під тиском у великих кількостях. Вибухонебезпечний. C_2H_2 виявлений на Урані і Нептуні.

Головною галуззю застосування ацетилену є хімічна промисловість. Ацетилен служить вихідною сировиною для синтезу таких важливих хімічних продуктів, як пластмаси, бензен, оцтова кислота та ін.

У техніці значні кількості ацетилену використовуються при автогенному зварюванні та різанні металів.

Окремі представники

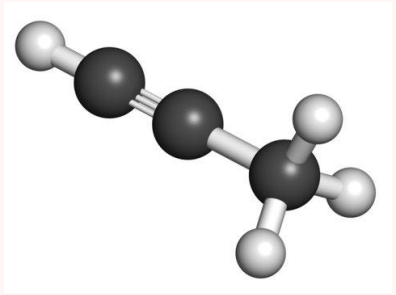
Ацетилен відкрив 1836 хімік Е. Деві (Велика Британія). Уперше синтезував у 1862 р. М. Бертло з вугілля та водню. Утворення ацетилену у вольтовій дузі між вугільними електродами в атмосфері водню стало першим синтезом найпростішого вуглеводню.

Ацетилен утворює з повітрям і киснем вибухові суміші. У стиснутому й, особливо, зрідженому стані він здатний вибухати від удару. Ацетилен вибухає за температури ~500°С або тиску > 0,2 МПа; температура його самозаймання становить 335 °С.

Вибухонебезпечність зменшується внаслідок розведення ацетилену іншими газами, наприклад, азотом, метаном або пропаном.

Ацетилен зберігають і транспортують у сталевих балонах, заповнених інертною поруватою масою (наприклад, деревним вугіллям), у вигляді розчинів в ацетоні під тиском 1,5–2,5 МПа. Ацетилен виявляє слабку токсичну дію; ГДК 0,3 мг/м^3.

Окремі представники



Пропін (метилацетилен, алліл) CH_3-$C{\equiv}CH$. За звичайних температури та тиску пропін є легкозаймистим безбарвним газом із неприємним запахом. Використовується як ракетне паливо.

При 25 °С пропін погано розчиняється у воді, хлороформі, бензині та етанолі, проте при 20 °С розчиняється краще.

Пропін легкозаймистий: це означає, що він швидко випаровується в повітря. Він утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші в певних концентраціях. Має характерний запах, схожий на запах амоніаку.

Пропін може бути використаний у виробництві різних фармацевтичних препаратів та речовин, як активна складова або посередник при синтезі лікарських речовин. Він може бути полімеризований, утворюючи поліпропілен. Поліпропілен є важливим полімером, який має широке застосування у виробництві пластикових виробів, включаючи упаковку, побутові товари, автомобільні частини та інші вироби.

Тестові завдання

1. Особливості ацетилену – це:

A лінійна молекула та здатність до реакцій приєднання, заміщення, полі- та ізомерізації;

C здатність до реакцій приєднання;

B здатність до реакцій ізомеризації;

D здатність до реакцій заміщення.

2. За допомогою якого реагенту можна відрізнити бутин-1 від бутину-2?

A $[Ag(NH_3)_2]OH$;

C H_2, за наявності каталізатора Pt чи Ni;

B H_2O, за наявності солей $Hg^{(2+)}$;

D HCl, за наявності $HgCl_2$

3. В результаті реакції тримеризації ацетилену утворюється:

A вуглекислий газ;

B щавлева кислота;

C метан;

D бензен.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

4. Ацетилен безпосередньо добувають із:

A бензену;

B метану;

C кальцій карбіду;

D етанолу.

5. При гідратації етину в присутності солей Меркурію добувають:

A етиловий спирт;

B вініловий спирт;

C оцтовий альдегід;

D ацетон.

6. При дії надлишку гідроген броміду на бутин-1 утворюється:

A 2,3-дибромбутан;

B 2,2-дибромбутан;

C 1,1-дибромбутан;

D 1,1-дибромпентан.

Тестові завдання

7. Ацетиленіди – це:

A металічні похідні спиртів;
B металічні похідні фенолів;
C металічні похідні алканів;
D металічні похідні алкінів.

8. У результаті взаємодії пропіну з водою утвориться:

A пропаналь;
B пропанон;
C пропанол;
D пропен.

9. Для ацетиленових вуглеводнів характерна ізомерія:

A структурна і положення потрійного зв’язку;
B оптична;
C просторова;
D лише структурна.

10. Акрилонітрил – це продукт взаємодії ацетилену з:

A водою;
B воднем;
C гідроген хлоридом;
D ціанідною кислотою.

Тема 7. Галогенопохідні вуглеводнів

План

1. Класифікація, ізомерія та номенклатура
2. Способи утворення
3. Фізичні властивості
4. Хімічні властивості
5. Ароматичні галогенопохідні вуглеводнів
    5.1. Способи утворення
    5.2. Реакція нуклеофільного заміщення
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 69-75.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 281-308, 631-642.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 163-175.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 209-227.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського університету. С. 210-232.

Галогенопохідні вуглеводнів

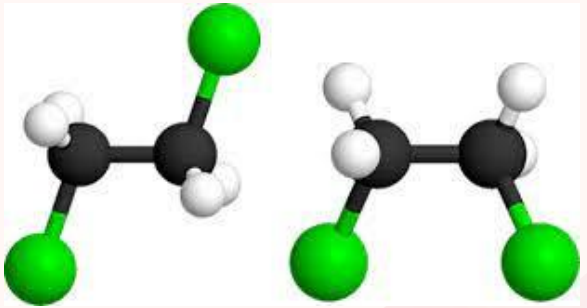
Галогенопохідними називаються похідні вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені атомами галогену.

Органічні сполуки можуть містити в собі атоми будь-якого галогену (флуору, хлору, брому, йоду) в різних кількості і сполуках.

Загальна формула галогенопохідних може бути зображена таким чином:

$$R – Г,$$

де Г – атом галогену. Галогенопохідні входять до складу будь-якого класу органічних сполук.

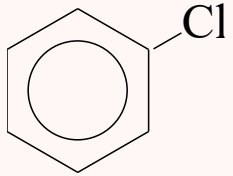


Класифікація

1. ***За кількістю атомів галогену*** (моно-, ди-, три-, полігалогенопохідні):

$CH_3 – CH_2 – CH_2Br$	$CH_2Cl – CH_2Cl$	$CH_3 – CCl_3$
1-бромпропан	1,2-дихлоретан	1,1,1-трихлоретан

2. За природою органічного радикалу (насичені, ненасичені, циклічні, ароматичні):

$CH_3 – CHBr – CH_3$	$ClCH = CH_2$	
2-бромпропан	1-хлоретен	хлорбензен

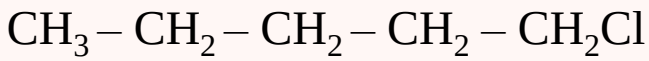
3. За природою атома галогена (хлоро-, бромо-, йодо-, фторопохідні):

CH_3Cl	C_2H_5Br	C_3H_7J
хлористий метил	бромистий етил	йодистий пропіл

Ізомерія

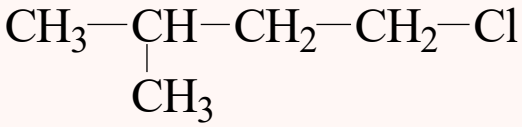
Галогенопохідним вуглеводнів властива ***структурна ізомерія***, зумовлена будовою карбонового ланцюга і ***положенням атома галогену у ланцюзі***, а також ***конформаційна R, S-ізомерія***.

1. Структурна ізомерія:



$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_2Cl$

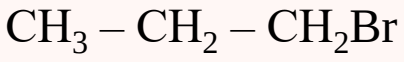
хлористий пентил



$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—Cl$

хлористий ізопентил

2. Ізомерія положення атома галогена: ізомери з різним положенням атома галогену властиві вже галогенопохідним пропану, а ізомери з розгалуженим вуглецевим ланцюгом – починаючи з галогенопохідних бутану:



$CH_3 – CH_2 – CH_2Br$

первинний бромистий пропіл

$CH_3 – CHBr – CH_3$

вторинний бромистий пропіл

Дігалогенопохідні називаються ***гемінальними***, якщо галогени знаходяться біля одного атома Карбону, і ***віцинальними***, якщо вони знаходяться біля сусідніх атомів Карбону:

$CH_3 – CHCl_2 – CH_3$

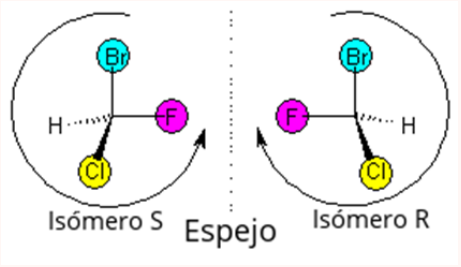
2,2-дихлорпропан

$CH_3 – CHCl – CH_2Cl$

1,2-дихлорпропан

Ізомерія

3. Оптична ізомерія. Якщо в галогенопохідному вуглеводнів міститься один або більше ***хіральних атомів Карбону*** (*хіральним називається атом Карбону, пов'язаний з чотирма різними замісниками*), у цієї сполуки є ***оптичні ізомери***. Для позначення цих ізомерів використовують ***R,S-номенклатуру.*** Спочатку потрібно зрозуміти, який замісник є старшим. Старшим вважається той замісник, у якого більший атомний номер елемента, з'єднаного з хіральним атомом. Якщо вони однакові, старшим вважається той, у кого більше атомний номер у другому, третьому шарі. Наприклад, C_2H_5 старший за CH_3, бо в нього у другому шарі атом Карбону. Якщо є подвійні зв'язки, то вважається, що там є ще один атом того елементу. Наприклад, вважається, що в групі $-CH=O$ є два атоми Оксигену. Далі треба подивитися по осі зв'язку С-молодший замісник (зазвичай це зв'язок С-Н) з протилежного від молодшого замісника боку (тобто так, щоб атом Карбону закривав замісник). Буде видно три замісники. Якщо вони стоять в порядку від старшого до молодшого за годинниковою стрілкою, то це ***R-ізомер***, а якщо проти годинникової – ***S-ізомер***.

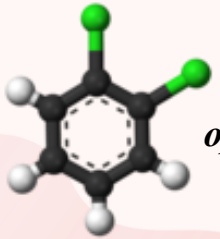


R та S-ізомери бромфторхлорметану

Ізомерія

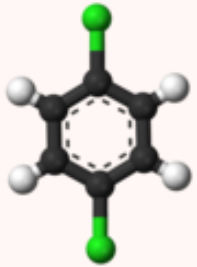
Але може бути й так, що є декілька хіральних атомів Карбону. Тоді у молекули є більше двох ізомерів. Наприклад, у 2,3-дибромпентана (два хіральних атома) є 4 ізомери: R,R; S, S; S, R; R, S. Пари R, R та S, S, а також R, S та S, R є ***оптичними антиподами***. Інші пари (R, R та R, S, S, S та S, R та інші) не є антиподами. Вони є ***стереоізомерами, або діастереомерами***. Діастереомери відрізняються фізичними, а інколи й хімічними, властивостями.

У галогенопохідних ароматичних вуглеводнів є ізомери, якщо там є два або більше атомів галогену. Якщо є два атоми галогену, вони можуть бути у трьох різних положеннях відносно одне одного: орто-, мета- та пара-положення. Якщо замісники прикріплені до двох сусідніх атомів Карбону, то це – ***орто-ізомер***, якщо між ними є один атом Карбону – ***мета-***, а якщо два – ***пара-***. Такі ізомери можуть відрізнятися фізичними властивостями. Наприклад, температура плавлення орто-дихлорбензену – 17,5°С, а пара-дихлорбензену – 53°С.



орто-ізомер

мета-ізомер



пара-ізомер

Номенклатура

Назви моногалогенопохіних часто отримують від назв відповідних одновалентних радикалів алканів C_nH_{2n+1}, додаючи до назви радикала назву атома галогену: хлористий, бромистий і т. ін. Наприклад: CH_3Cl – хлористий метил, C_2H_5J – йодистий етил.

Назви простих двовалентних радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів Гідрогену від двох сусідніх атомів Карбону, звичайно отримують від назв відповідних алканів, додаючи до них закінчення ***-ен***: $CH_2Cl – CH_2Cl$ $CH_3 – CHCl – CH_2Cl$

хлористий етилен хлористий пропілен

Назви радикалів, які утворюються відщепленням двох атомів Гідрогену від крайнього атома Карбону, мають закінчення ***-іден***: $CH_3 – CHCl_2$ $CH_3 – CH_2 – CHJ_2$

хлористий етиліден йодистий пропіліден

Вуглеводневий радикал дигалогенопохідних, в яких атоми галогену знаходяться біля двох крайніх атомів Карбону, складаються з ряду залишків $–CH_2–$ або метиленів, відповідно утворюються і їх назви:

$CH_2Cl – CH_2 – CH_2Cl$ $CH_2Br – CH_2 – CH_2 – CH_2Br$

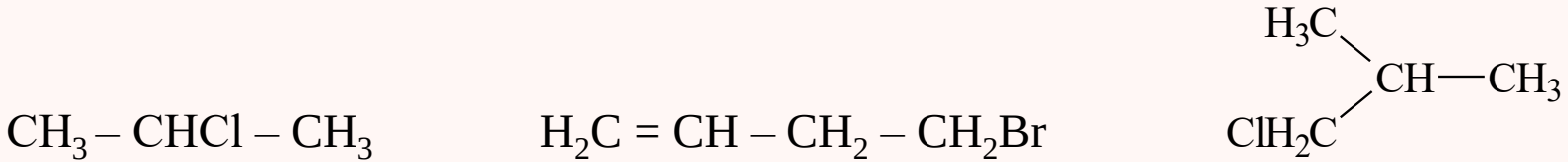
хлористий триметилен бромистий тетраметилен

Номенклатура

Галогенопохідні, в яких усі атоми Гідрогену, що входять до складу молекули, заміщені на галогени, називаються ***пергалогенопохідними***:

перфлуоретан перфлуоретилен

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви галогенопохідних вуглеводнів утворюють від назв вуглеводнів з вказівкою назви галогену і цифри, яка вказує, біля якого атома Карбону від початку ланцюга знаходиться атом галогену:



2-хлорпропан 4-бромбутен-1 1-хлор-2-метилпропан

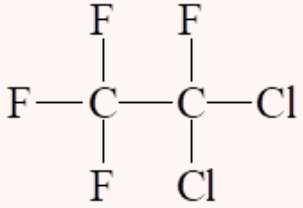
Ди- та полігалогенопохідні називаються за тими ж правилами, що і моногалогенопохідні:

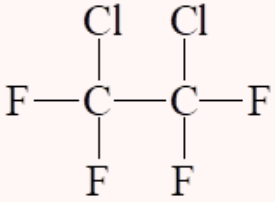
1,2-дихлоретан 1,1-дихлоретан

Номенклатура

Флуорованим вуглеводням при найменуванні дають шифри для того, щоб уникнути помилок, які могли б виникнути при використанні нефахівцями систематичних назв. Шифр складається з трьох цифр: якщо перша з них – нуль, тоді вона опускається. Цифри мають такі значення: перша – на одиницю менше від числа атомів Карбону (нуль опускається); друга – на одиницю більше числа від атомів Гідрогену; третя – дорівнює числу атомів Флуору; решта атомів – це атоми Хлору, необхідні для створення насиченої молекули.

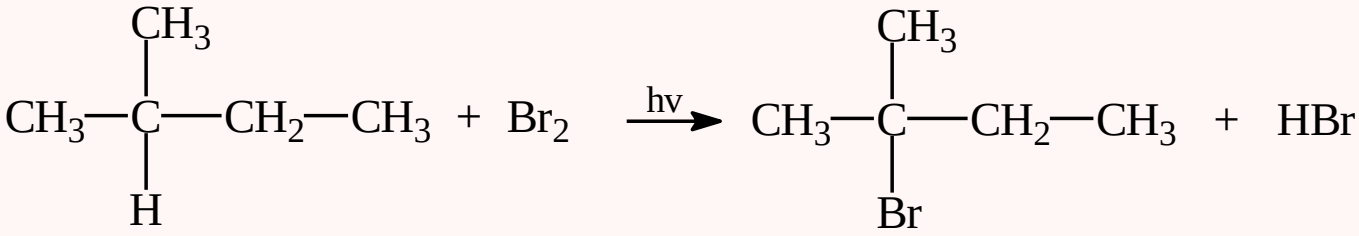
Розглянемо, як за допомогою цих правил розшифрувати назву фреону-114. Перша цифра показує, що існують два атоми Карбону. Друга показує, що атомів Гідрогену немає, а третя вказує на наявність чотирьох атомів Флуору. Останні два атоми – Хлор. На закінчення необхідно пам’ятати, що атоми Флуору розподіляються в фреонах по можливості симетрично, тому фреон-114 може мати із двох формул тільки одну:





Способи утворення

1. Реакція металепсії (дія на насичені вуглеводні ультрафіолетовим випромінюванням):



2-метилбутан 2-бром-2-метилбутан

Заміщення може під дією світла йти із утворенням і полігалоїдних сполук:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl; \qquad CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl;$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl; \qquad CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl.$$

Із галогенів енергійніше за інших діє фтор, однак, ця реакція проходить досить бурхливо і часто супроводжується вибухами і обвуглюванням речовини. Вельми енергійно діє хлор, менш енергійно – бром і йод.

Способи утворення

2. Синтез із спиртів. Заміщення гідроксильної групи спиртів на галоген:

$$R–OH + PCl_5 \rightarrow R–Cl + HCl + POCl_3;$$

$$CH_3–OH + PCl_5 \rightarrow CH_3–Cl + HCl + POCl_3;$$

$$3CH_3CH_2OH + PI_3 \rightarrow 3CH_3CH_2I + H_3PO_3;$$

$$R–OH + HJ \leftrightarrow R–J + H_2O.$$

$$CH_3CH_2CH_2OH + HBr \leftrightarrow CH_3CH_2CH_2Br + H_2O$$

Останні реакції – оборотні. Щоб змістити рівновагу праворуч, використовують концентровані кислоти і насичують спирт газоподібними галогеноводнями. Добрі результати отримують, діючи на спирти хлористим тіонілом $SOCl_2$:

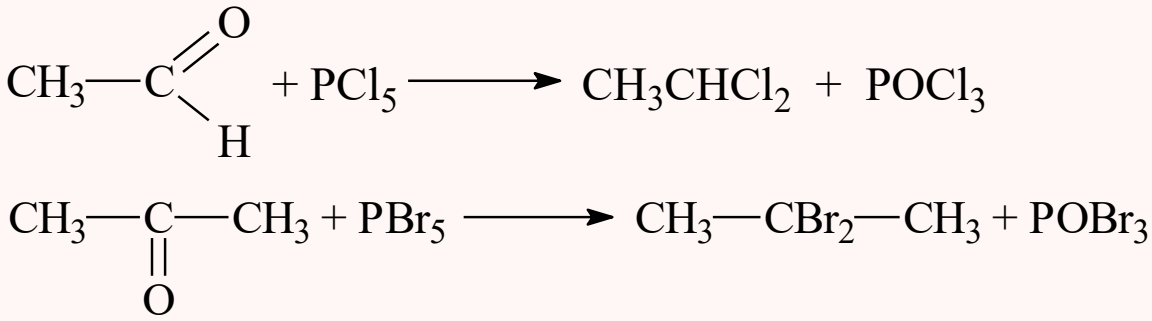
$$R–OH + SOCl_2 \rightarrow R–Cl + HCl + SO_2$$

$$CH_3CH_2CH_2OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br + HCl + SO_2\uparrow$$

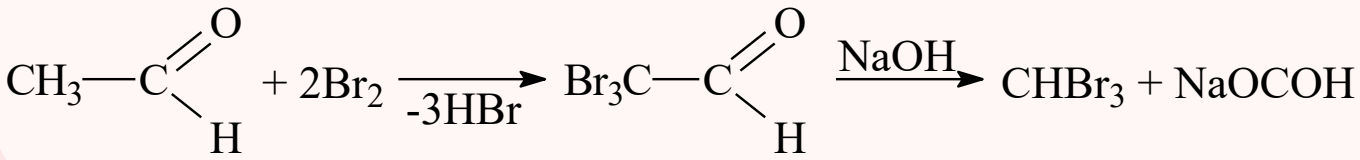
У цьому випадку всі побічні речовини являють собою газоподібними сполуками, добре розчинні у воді і тому легко відділяються від утвореного галогеноалкілу.

Способи утворення

3. Синтез із альдегідів і кетонів. Це загальний метод синтезу дигалогенопохідних вуглеводнів з двома атомами галогену біля одного атома Карбону:



Дією відповідного галогену в лужному розчині на ацетальдегід отримують галоформи ($CHCl_3$ – хлороформ, $CHBr_3$ – бромоформ, CHJ_3 – йодоформ):



Способи утворення

4. Утворення ненасичених галогенопохідних вуглеводнів:

а) крекінгом дихлоретану (каталізатор Al_2O_3):

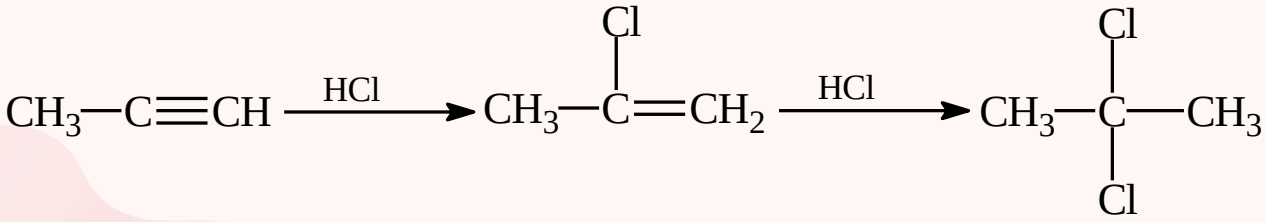
$$ClCH_2–CH_2Cl \rightarrow ClCH = CH_2 + HCl$$

б) приєднанням гідрогенхлориду до ацетилену:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{AlCl_3} H_2C{=}CHCl$$

Спосіб застосовується в країнах, бідних на нафту, для яких етилен, відповідно, менш доступний.

5. Взаємодія галогеноводнів з алкенами та алкінами:



Фізичні властивості

Нижчі алкілгалогеніди – газоподібні речовини, середні – безбарвні рідини, вищі – тверді тіла жовтого кольору. Температури кипіння деяких галогеноалкілів, (табл. 7.1), що належать до нормальних первинних сполук, легко помітити, що у йодзаміщених сполук температура кипіння вища, ніж у відповідних бромозаміщених і хлорозаміщених.

Таблиця 7.1. Фізичні властивості галогенопохідних вуглеводнів

Галогенопохідне	Температура кипіння, К			
X – галоген	F	Cl	Br	J
CH_3X	194	249	277	315
CH_2X_2	221	315	371	453
CHX_3	191	334	423	483
CX_4	145	350	463	473

Галогеноалкани мають характерний запах і більшість діють як наркотики. У воді насичені галогенопохідні майже не розчинні, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Галогеноалкани – гарні розчинники для багатьох органічних сполук.

Природа зв’язку Карбон – галоген

Зв’язок між атомом Карбону і атомом галогену ковалентний полярний. Атом галогену більш електронегативний, ніж атом Карбону. Тому електронна пара зв’язку *C – Hal* значно зміщена до атома галогену. Внаслідок цього зв’язок поляризується і атом галогену має заряд δ^-, а атом Карбону – заряд δ^+. Поляризація зв ’ язку *C – Hal* передається на сусідні C – C і C – H зв’язки. Внаслідок цього електронна густина цих зв’язків зміщується в бік атома галогену. Отже, атом галогену в молекулах галогеноалканів виявляє ***негативний індукційний ефект*** (*-I*), який затухає в міру віддалення від цього атома.

Збільшення радіуса атома галогену зумовлює зростання між’ядерної віддалі *l* зв’язку *C – Hal*. Внаслідок цього енергія зв’язку в ряду C – F, C – Cl, C – Br, C – I зменшується. Найменшу енергію має зв’язок C – I, тому в хімічних реакціях він найбільш активний. Отже зв’язки *C – Hal* за хімічною активністю розміщуються у наступний ряд:

$$C – I > C – Br > C – Cl > C – F$$

Хімічні властивості

Для галогеналканів характерними є реакції нуклеофільного заміщення (S_N). При нуклеофільному заміщенні нуклеофіл атакує молекулу і надає для утворення нового зв'язку свої електрони. Електрони зв'язку, який розривається, відходять разом з іоном, який при цьому утворився. Швидкість заміщення атомів галогенів у молекулах галогеналканів досить різна і залежить від будови вуглеводневого радикала, з яким сполучений атом галогену. А також від природи галогену, нуклеофілу і розчинника.

Галоїдні алкіли є одними з найбільш реакційно-здатних органічних сполук, тому ними користуються в лабораторіях і в техніці для великої кількості синтезів. Більша частина реакцій галоїдних алкілів полягає в обміні атомів галогену на різноманітні радикали, причому частіше всього атом галогену з'єднується з атомом металу або з атомом Гідрогену, а алкіл – з другою частиною молекули реагенту.

1. Відновлення. Галогенопохідні відновлюються у парафінові вуглеводні:

$$C_nH_{2n}J + HJ \rightarrow C_nH_{2n+2} + J_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2Cl + 2HJ \xrightarrow{kat} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + HCl + J_2$$

Хімічні властивості

2. Гідроліз. При дії на галогеналкіли води утворюються спирти:

$$C_2H_5J + HOH \rightarrow C_2H_5OH + HJ.$$

Як зазначалось раніше, ця реакція оборотна, тобто може проходити лише до досягнення рівноваги. Для того, щоб реакція йшла в бік утворення спирту, необхідно брати велику кількість води і виводити утворену галогеноводневу кислоту, додаючи луг, соду або арґентум гідроксид.

Реакції з їдким лугом або арґентум гідроксидом можна зобразити як реакції обміну:

$$CH_3J + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaJ;$$

$$CH_3J + AgOH \rightarrow CH_3OH + AgJ.$$

Монофлуористі алкіли легко гідролізуються не тільки лугами, але й кислотами, причому нарівні з гідролізом йде частково і відщеплення гідроген фториду. Від вторинних і третинних флуористих алкілів гідроген фторид відщеплюється легше, ніж від первинних.

Хімічні властивості

3. Дія амоніаку (амоноліз). Дією амоніаку можна утворити аміни. При взаємодії галогеноалкілів із первинними амінами можна поступово отримати вторинні і третинні аміни (***реакція Гофмана***):

$$CH_3J \xrightarrow[-\ NH_4J]{+\ 2NH_3} CH_3NH_2 \xrightarrow{+\ CH_3J} [(CH_3)_2NH_2]J \xrightarrow[-\ NH_4J]{+\ NH_3}$$

йодистий метил — метиламін — йодистий диметиламоній

$$\xrightarrow[-\ NH_4J]{+\ NH_3} CH_3{-}NH{-}CH_3 \xrightarrow{+\ CH_3J} [(CH_3)_3NH]J \xrightarrow[-\ NH_4J]{+\ NH_3}$$

диметиламін — йодистий триметиламоній

$$\xrightarrow[-\ NH_4J]{+\ NH_3} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}CH_3 \xrightarrow{+\ CH_3J} [(CH_3)_3N]J$$

триметиламін — йодистий тетраметиламоній

Август Вільгельм фон Гофман
(08.04.1818 -05.05.1892 рр.)
німецький хімік-органік

Хімічні властивості

4. Дія арґентум нітриту. При нагріванні з арґентум нітратом утворюються нітросполуки:

$$CH_3J + AgNO_2 \rightarrow CH_3NO_2 + AgJ$$

5. Дія ціанідів. З ціанідами металів утворюються органічні ціанідні сполуки – нітрили та ізонітрили:

$$CH_3J + KCN \rightarrow CH_3CN + KJ$$

6. Утворення тіолів внаслідок реакцій з сульфідом чи гідрогенсульфідом:

$$CH_3J + NaSH \rightarrow CH_3SH + NaJ;$$

$$CH_3J + H_2S \rightarrow CH_3SH + HJ.$$

7. Утворення етерів при взаємодії з алкоголятами

$$CH_3 – Cl + CH_3 – ONa \rightarrow CH_3 – O – CH_3 + NaCl.$$

8. Утворення тіоетерів

$$CH_3–Cl + Na–SH \rightarrow CH_3–S–CH_3 + NaCl.$$

Хімічні властивості

9. Утворення естерів при взаємодії ***з*** солями карбонових кислот:

$$C_2H_5J + CH_3COOAg \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgJ.$$

10. Дія металічного натрію. Дією натрію на галогенопохідні вуглеводнів утворюються парафінові вуглеводні з більшим числом атомів Карбону (***реакція Вюрца***):

$$CH_3J + 2Na + CH_3 - CH_2J \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaJ$$

11. Дія магнію. При дії магнію в присутності безводного діетилового етеру утворюється розчини, що містять змішані магнійорганічні сполуки (***реактиви Гриньяра***):

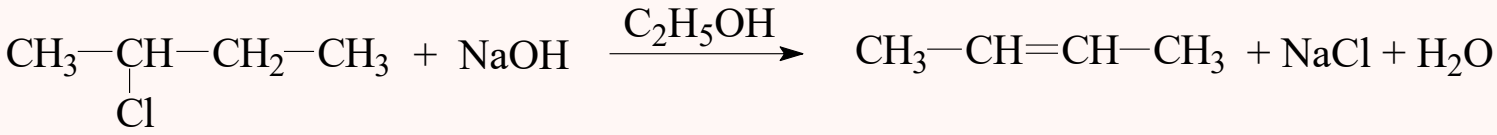
$$CH_3J + Mg \rightarrow CH_3MgJ$$

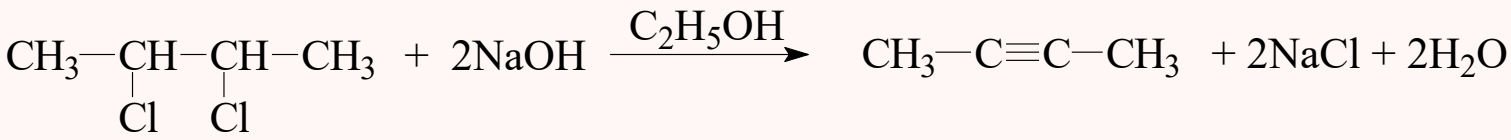
12. Відщеплення галогеноводнів. При дії концентрованих розчинів їдких лугів від молекули галогеноалкілу (***за винятком галогенометалів***) може відщеплюватись молекула галогеноводню, при чому утворюються етиленові вуглеводні:

$$C_2H_5J \rightarrow C_2H_4 + HJ$$

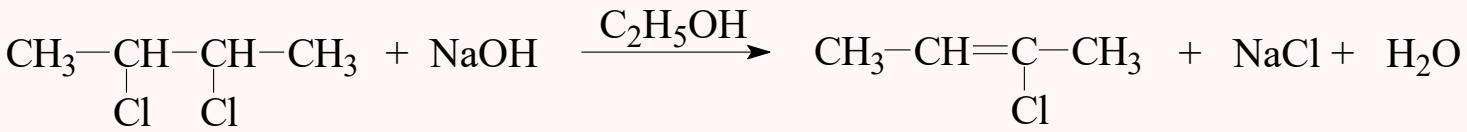
Хімічні властивості

13. Реакції дегідрогалогенізації протікають у спиртових розчинах лугів, оскільки галогеноводень, що вивільнюється, нейтралізує луг:

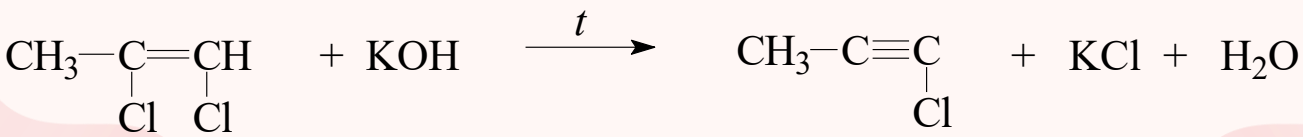




При дегідрогалогенізації дигалогеналканів утворюються галогеналкени:



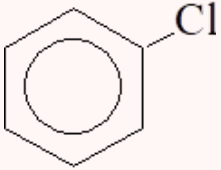
Аналогічно з дигалогеналкенів утворюються галогеналкіни:



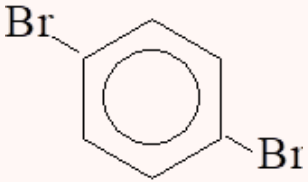
Ароматичні галогенопохідні вуглеводнів

Ароматичні галогенопохідні поділяються на дві групи:

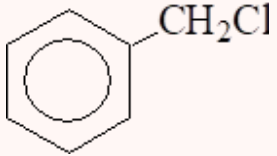
- з атомом галогену у бензеновому ядрі;
- з атомом галогену у бічному ланцюзі.



хлорбензен

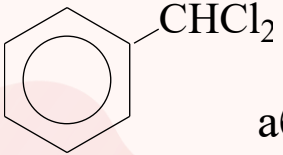


п-дибромбензен

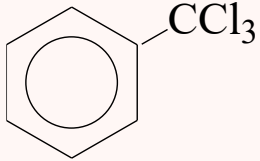


бензилхлорид
або фенілхлорметан

Назви галогенопохідних будують за правилами як замісникової, так і радикало-функціональної номенклатури IUPAC. Використовують також тривіальні назви.



фенілдихлорметан
або бензиліденхлорид



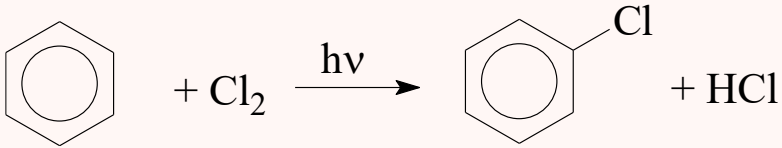
фенілтрихлорметан
або бензилідинхлорид

Способи утворення

Існують такі основні способи одержання галогенопохідних ароматичних вуглеводнів:

- заміщення атома Гідрогену на атом галогену у бензеновому кільці;
- заміщення атома Гідрогену на атом галогену у бічному ланцюзі;
- реакція хлорометилювання.

1. Заміщення атома Гідрогену на атом галогену у бензеновому кільці



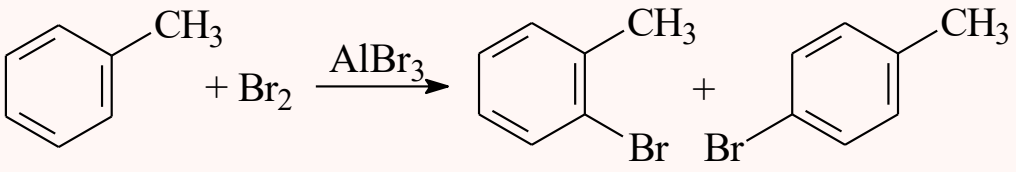
Реакційна здатність галогенів при цьому спадає в ряду:

$$F > Cl > Br > I$$

Бензен реагує з хлором у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (***кислот Льюїса – сполук, що є акцепторами електронних пар***) $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $SbCl_3$, BF_3 тощо.

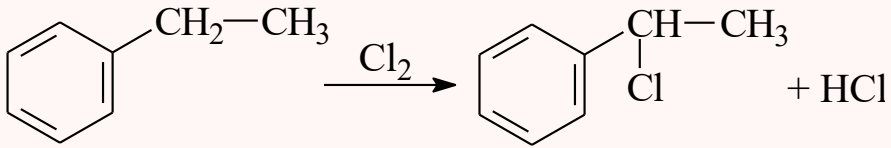
Способи утворення

2. Синтез ароматичних галогенопохідних. В алкілбензолах у залежності від умов реакцій заміщення атомів Гідрогену галогеном може відбуватись як в ядрі, так і в боковому ланцюгу. Наприклад, при дії на нього брому в присутності каталізаторів (Fe, Al та ін.) за низьких температур бромування толуену відбувається переважно в ароматичне ядро:



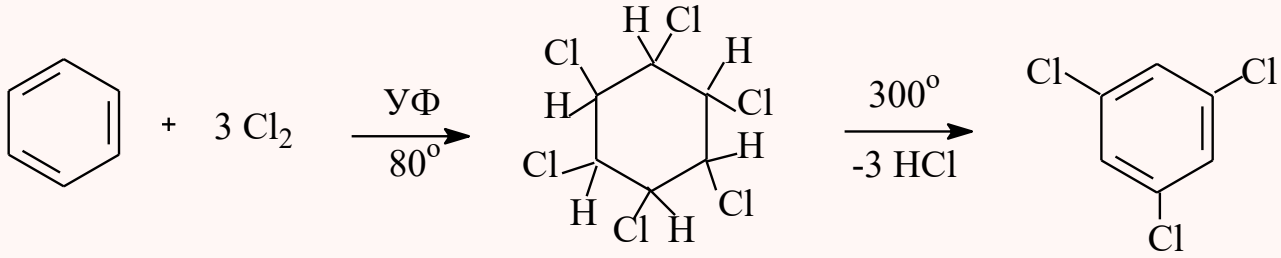
о-бромтолуол n-бромтолуол

Якщо процес проводити при відсутності каталізаторів за температур вище 373 К, при опромінюванні УФ-світлом або в присутності пероксидів, тоді атом галогену направляється завжди в α-положення бокового ланцюга:

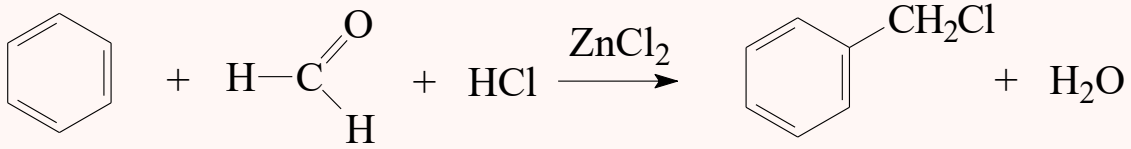


Способи утворення

3. Реакція приєднання:



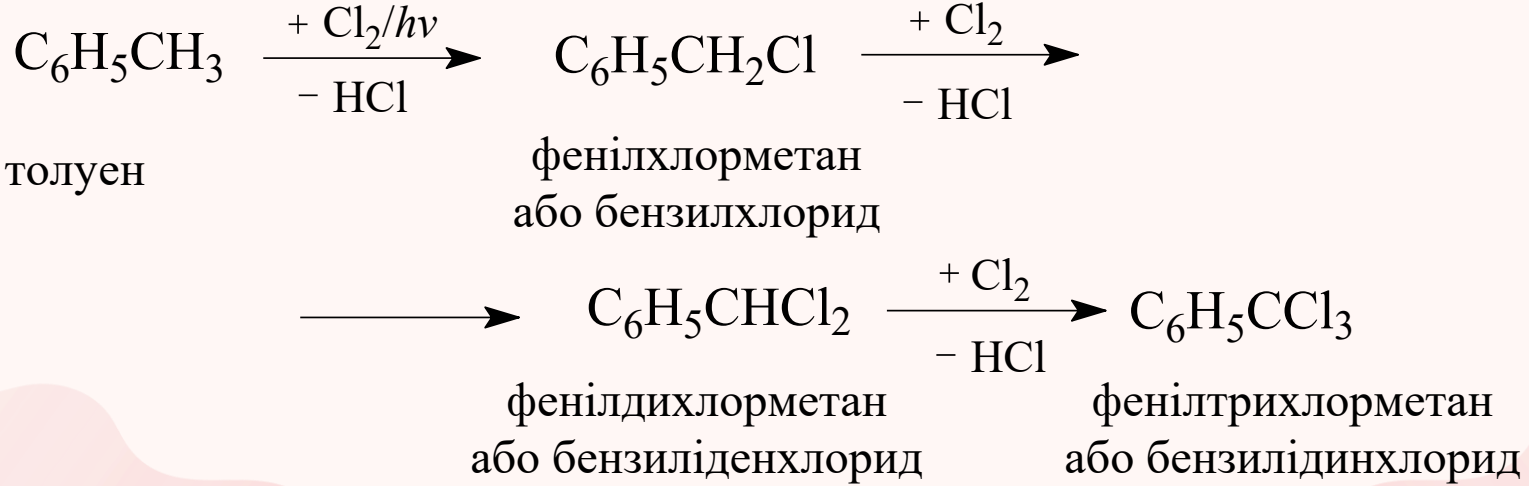
4. Реакція хлорометилювання. Це реакція ароматичних сполук з формальдегідом, гідроген хлоридом та кислотами Льюїса, наприклад, з цинк хлоридом. В реакцію вступають бензен і ароматичні сполуки, що містять електронодонорні замісники:



Способи утворення

5. Заміщення атома Гідрогену на атом галогену в бічному ланцюзі

Галогенування бічного ланцюга аренів протікає за радикальним механізмом (SR). Найлегше заміщення протікає біля α-карбонового атома, оскільки в цьому випадку утворюється найбільш стабільний радикал бензильного типу. Наприклад, хлорування толуену легко протікає при нагріванні або під дією ультрафіолетового випромінювання за схемою:



толуен

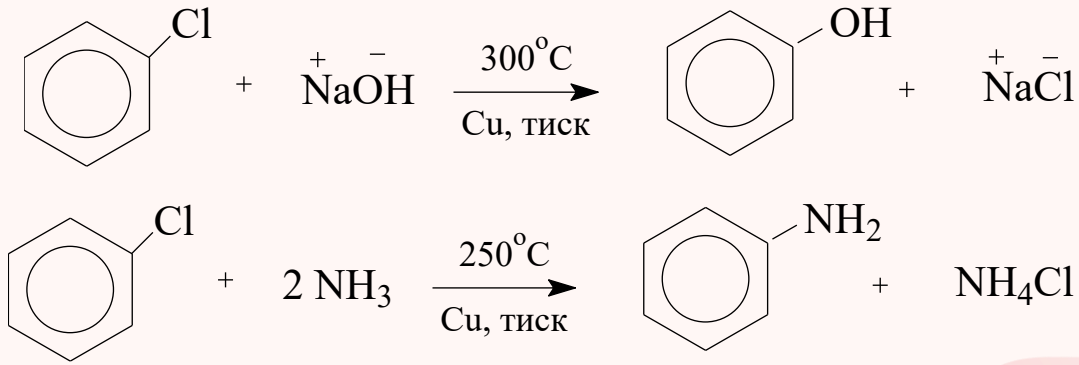
фенілхлорметан або бензилхлорид

фенілдихлорметан або бензиліденхлорид

фенілтрихлорметан або бензилідинхлорид

Реакція нуклеофільного заміщення

Атом галогену в бензольному ядрі реакційно неактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції заміщення, особливо при взаємодії з нуклеофільними реагентами. Наприклад, за нормальних умов хлоробензен не взаємодіє з такими нуклеофільними реагентами, як NaOH, алкоголяти RO-Na, а також з амоніаком NH_3 та його похідними, ціанідами KCN тощо. Тільки створюючи досить жорсткі умови процесу в присутності солей купруму (I) або металічної міді під тиском, можна реалізувати нуклеофільне заміщення, що використовують у промисловості для одержання фенолу та аніліну:



Окремі представники

Хлористий етил $CH_3 – CH_2Cl$ застосовується в медицині як знеболююча речовина (місцева анестезія) під час хірургічних операцій. Це рідина, яка, випаровуючись, різко охолоджується, $T_{кип} = 12,2$ °C.

Хлороформ $CHCl_3$ – безбарвна рідина, $T_{кип} = 61$°C. Має характерний солодкуватий запах, дуже добрий розчинник жирів, застосовується в медицині для інгаляційного наркозу. Під впливом світла й кисню розкладається з утворенням токсичних речовин – фосгену та хлороводню. Тому хлороформ потрібно зберігати у темному посуді.

Чотирихлористий карбон $CC1_4$ – важка безбарвна рідина, $T_{кип} = 76,5$°C, має характерний запах, широко застосовується як розчинник жирів, лаків та як негорюча речовина для гасіння пожеж, де горить рідина легша за воду. Із чотирихлористого карбону одержують фреон-12.

Гексахлоретан кристалічна речовина, $T_{пл} = 187$-188 °C, застосовується як інсектицид – засіб боротьби зі шкідливими комахами, у ветеринарії – як глистогінний засіб.

Окремі представники

Фреони – поліфлуорохлоровуглеводні. Похідні метану позначаються двома, а похідні етану – трьома цифрами. Остання цифра показує число атомів Флуору, передостання – вміст Гідрогену: 1 – пергалогенова сполука, тобто атому Гідрогену відсутні, 2 – є один атом Гідрогену, 3 – два атоми Гідрогену. Наприклад, F-12-дифлуордихлорметан CF_2Cl_2, F-22 – дифлуорхлорметан CHF_2Cl, F-114-тетрафлуордихлоретан $CClF_2$ – CF_2C1. Фреони дуже стійкі сполуки, вони не викликають корозії металів, застосовувались як холодоагенти в холодильних установках, отруйні.

Флуоротан – 1,1,1-трифлуор-2-хлор-2-брометан – безбарвна прозора рідина, $T_{кип}$ = 49-51°С, має приємний запах, один із ефективних засобів для загального наркозу. За наркотичною дією флуоротан вчетверо сильніший від дієтилового етеру, а за терапевтичною – удвічі.

Окремі представники

Хлорвініл – за звичайних умов газоподібна речовина, добувають із ацетилену приєднанням гідроген хлориду або відщепленням його від дихлоретану. В умовах каталітичної, термічної та фотохімічної полімеризації перетворюється в поліхлорвініл.

Полімер широко застосовується для виготовлення електроізоляційних матеріалів, штучної шкіри, грампластинок тощо.

Хлорбензол C_6H_5Cl – прозора рідина із своєрідним запахом. З водою утворює азеотропну суміш, яка кипить при 90°С і містить 71,6% бензену. Його одержують у промисловості головним чином хлоруванням бензолу за наявності каталізатора (залізних ошурок) при 75-80 °С. Застосовується як розчинник у виробництві аніліну, фенолу та багатьох інших важливих речовин.

Хлористий бензил $C_6H_5CH_2Cl$ – рідина з $T_{кип}$ = 179°С. Застосовується у парфумерній промисловості як проміжна речовина, а також у виробництві бензилового спирту.

Іодистий бензил $C_6H_5CH_2I$ – тверда речовина з $T_{кип}$ = 24°С та

Бромистий бензил $C_6H_5CH_2Br$ – рідина з $T_{кип}$ = 199 °С сльозоточиві речовини (лакриматори).

Тестові завдання

1. За номенклатурою ІЮПАК CH_3-CH(Br)-CH_2-CH_2-CH_3:

A 2-бромобутан;

B 4-бромопентан;

C 2-бромопентан;

D 2-бромопропан.

2. Загальна формула галогенопохідних :

A $C_nH_{2n-1}X$; **B** $C_nH_{2n+1}X$;

C $C_nH_{2n-2}X$; **D** $C_nH_{2n+2}X$.

3. За історичною назвою CH_3Cl це:

A хлористий метил; **B** хлороформ;

C хлористий етил; **D** хлорофос.

Тестові завдання

4. Дигалогенопохідні, у яких атоми галогенів знаходяться біля одного атома Карбону, називають:

A вторинні; **B** первинні;

C вицінальні; **D** гемінальні.

5. Реакція металепсії це:

A галогенування ароматичних вуглеводнів;

B галогенування спиртів в присутності сульфатної кислоти;

C галогенуванні вуглеводнів під дією ультрафіолетового випромінювання;

D взаємодія галогенопохідних з амоніаком.

6. Реакція Гофмана це:

A дія спиртів на галогенопохідін;

B дія амоніаку на галогенопохідні;

C взаємодія галогенопохідних з металами;

D взаємодія галогенопохідних з водою.

Тестові завдання

7. При дії металічного натрію на бромметан утвориться:

A етан;

B етин;

C пропан;

D натрій метилат.

8. При взаємодії галогенопохідних з аргентум нітритом утворюються:

A нітросполуки;

B ізонітрили;

C аміни;

D аміди.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. При взаємодії хлоретану з натрій етилатом утвориться:

A діетиловий етер;

B етиловий естер оцтової кислоти;

C бутан;

D реакція між цими сполуками неможлива.

10. Реакція взаємодії металічного натрію з галогенопохідними називається:

A реакція Гофмана;

B реакція Фріделя-Крафтса;

C реакція Вюрца;

D реакція Льюїса.

Тема 8. Одноатомні насичені спирти

План

1. Класифікація оксигенвмісних органічних сполук
2. Класифікація спиртів
3. Номенклатура
4. Види ізомерії
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 104-138.

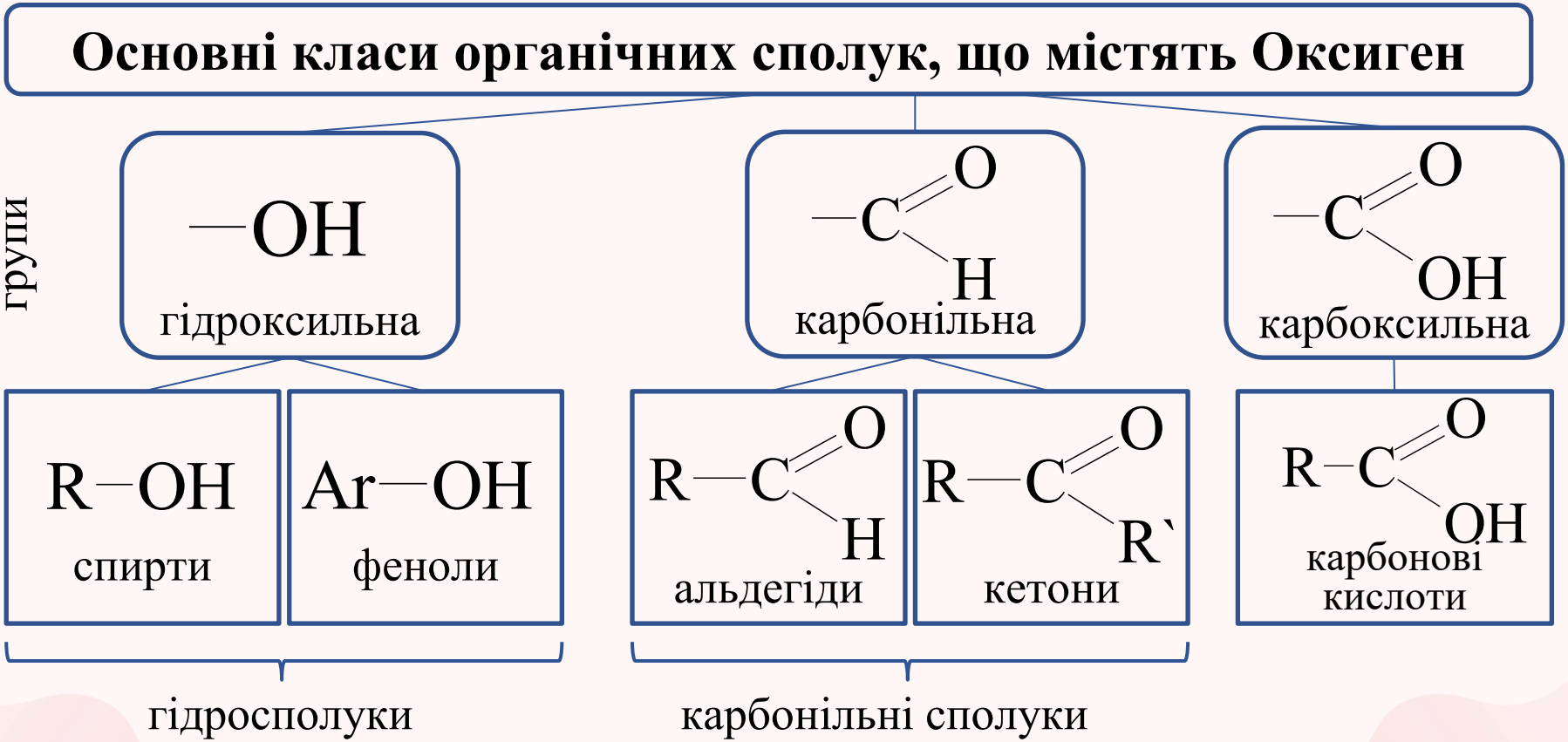
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 309-340.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 175-196.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 228-255.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту. С. 233-251.

Оксигенвмісні сполуки



Ar – арил

Класифікація

Спиртами називаються похідні вуглеводнів, що містять групу чи декілька груп –ОН, яка називається гідроксильною групою, або ***гідроксилом***.

1. Спирти класифікують за атомністю, тобто кількістю гідроксильних груп у молекулі.

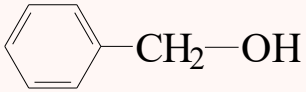
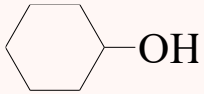
Розрізняють одно-, дво-, три- і багатоатомні спирти.

Наприклад: CH_3OH метиловий спирт; $CH_2OH–CH_2OH$ етиленгліколь;

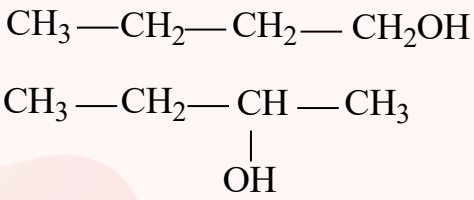
$CH_2OH–CHOH–CH_2OH$ гліцерин.

2. За природою органічного радикалу розрізняють спирти насичені, ненасичені, ароматичні і циклічні:

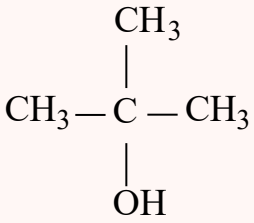
$CH_3 – CH_2OH$ етиловий спирт; $CH_2=CH – OH$ вініловий спирт:

бензиловий спирт  циклогексанол 

3. За місцем розташування гідроксилу розрізняють спирти первинні, вторинні і третинні:



первинний бутиловий спирт



втор-бутиловий спирт

трет-бутиловий спирт

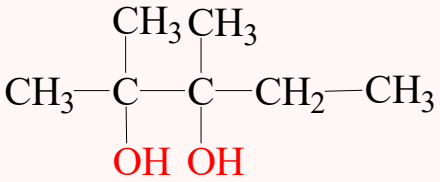
Номенклатура

За історичною тривіальною номенклатурою назви спиртів походять від назв радикалів, саме через це CH_3–OH називається ***метиловим спиртом***, C_2H_5–OH – ***етиловим***, C_5H_{11}–OH – ***аміловим***.

За номенклатурою IUPAC назви спиртів будуються за назвою вуглеводню з відповідним числом атомів Карбону, до яких додається закінчення ***-ол.*** У разі наявності в сполуці більш старших груп гідроксильна група позначається префіксом ***гідрокси- (окси-)***. За основний ланцюг обирається найдовший нерозгалужений ланцюг атомів Карбону, до складу якого входить атом Карбону, пов'язаний із гідроксильною групою; якщо сполука є ненасиченою, то до цього ланцюга включається і кратний зв'язок. Слід звернути увагу на те, що при визначенні початку нумерації гідроксильна функція має переваги перед галогеном, подвійним зв'язком та алкілом, отже, нумерацію розпочинають з того кінця ланцюга, ближче до якого розташована гідроксильна група:

CH_2=CH–CH_2–CH_2OH бутен-3-ол-1 або 3-бутенол-1

Положення гідроксильної групи вказують цифрою. Якщо спирт дво- чи триатомний, тоді перед закінченням ***–ол*** додають відповідно префікси ***ді-*** та ***три-***:



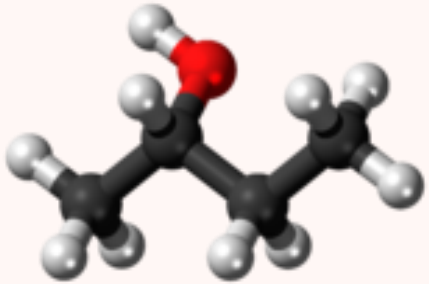
2,3-диметилпентадіол-2,3

Види ізомерії

Для одноатомних насичених спиртів характерні два види ізомерії

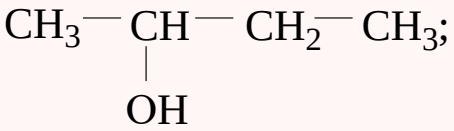
1. Структурна ізомерія (ізомерія карбонового скелету)

2. Ізомерія положення гідроксильної групи

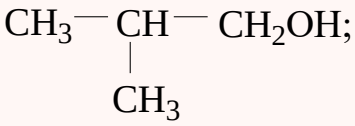


Наприклад, спирт складу C_4H_9OH має наступні ізомери:

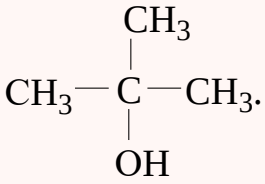
бутанол-1



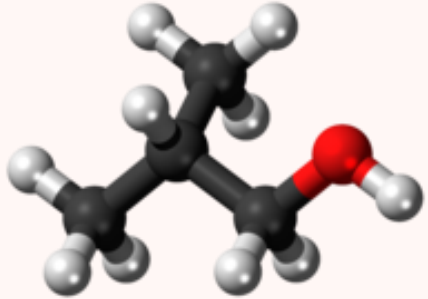
бутанол-2



ізобутанол-1 або
2-метилпропанол-1

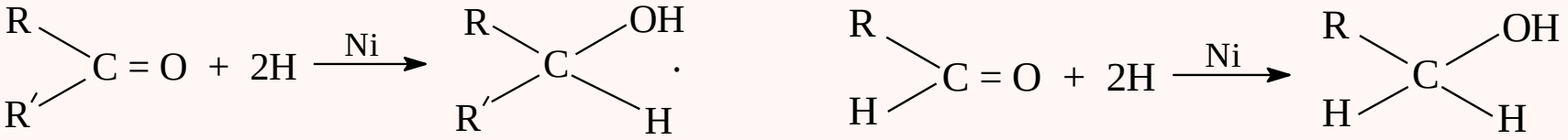


2-метилпропанол-2



Способи утворення

1. Відновлення альдегідів і кетонів. Альдегіди перетворюються в первинні, а кетони – у вторинні спирти:



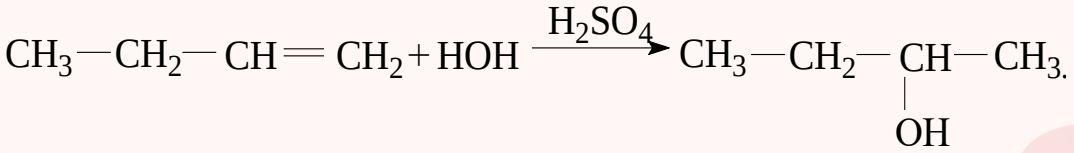
кетон — вторинний спирт

альдегід — первинний спирт

2. Гідроліз моногалогенопохідних водними розчинами лугів – один із загальних способів введення гідроксильної групи в молекули органічних сполук (де X – галоген (Cl, Br, J):

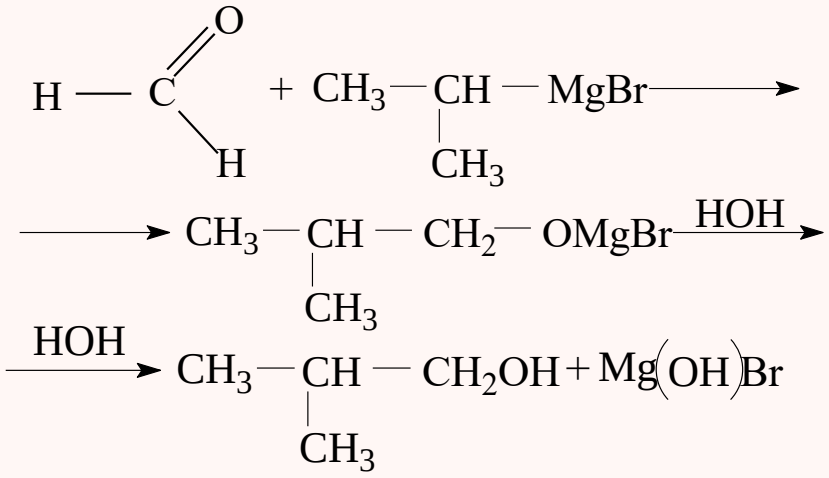
$$R - X + NaOH \rightarrow R - OH + NaX$$

3. Гідратацією алкенів у кислому середовищі (вода приєднується за правилом Марковникова):

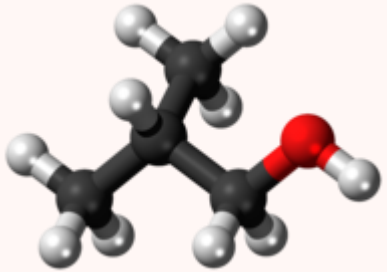


Способи утворення

4. Синтез спиртів з використанням магнійорганічних сполук. Приєднання магній-органічних сполук (***реактивів Гриньяра*** R-Mg-X, де R – вуглеводневий радикал, X – атом галогену [Cl, Br, J, F]) до альдегідів і кетонів дає можливість одержувати первинні, вторинні і третинні спирти. Для синтезу первинних спиртів на реактив Гриньяра діють формальдегідом. Наприклад, при взаємодії формальдегіду з бромистим ізопропіл-магнієм (реактив Гриньяра) через проміжну сполуку утвориться ізобутиловий спирт. Радикал ізопропіл реактиву Гриньяра приєднується до атома Карбону карбонільного зв'язку C=O, а залишок MgBr – до Оксигену:

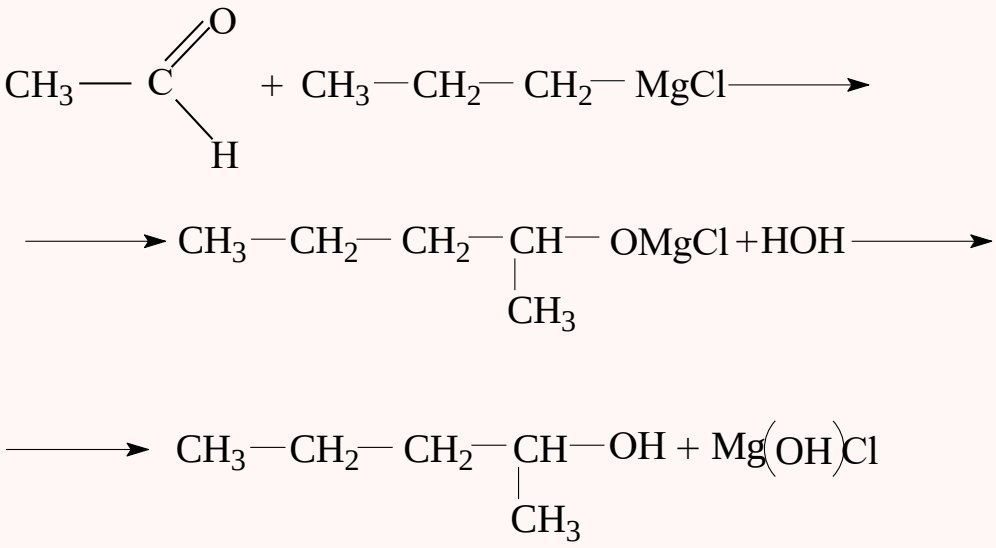


ізобутанол



Способи утворення

При взаємодії реактиву Гриньяра з любим іншим альдегідом (крім формальдегіду) утвориться вторинний спирт. Наприклад, при взаємодії оцтового альдегіду з хлористим пропілмагнієм (реактив Гриньяра) утвориться пентанол-2:

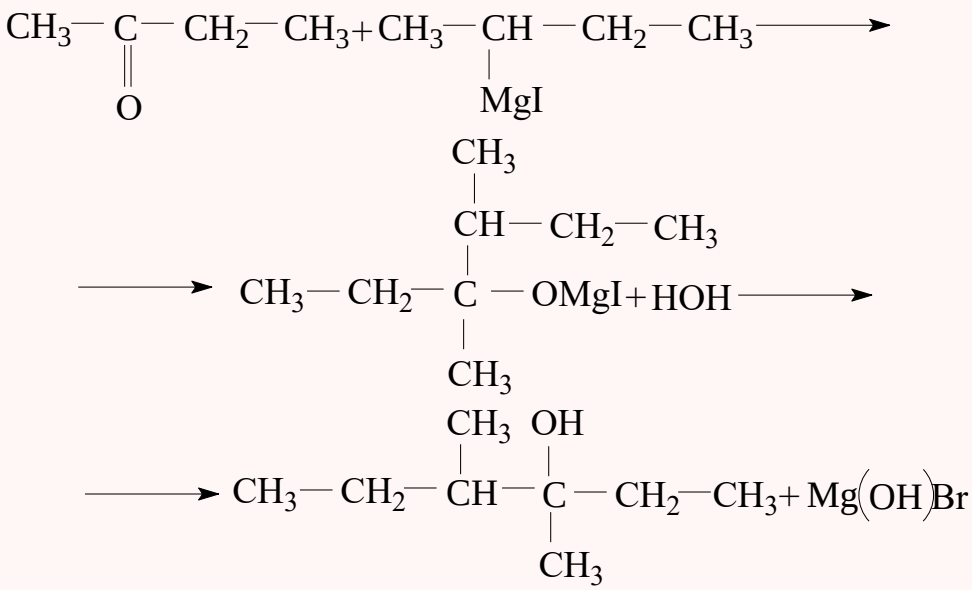


пентанол-2

Франсуа Огюст Віктор Гриньяр (06.05.1871-13.12.1935 рр.) французський хімік

Способи утворення

При взаємодії реактиву Гриньяра не з альдегідом, а з кетоном, утвориться третинний спирт. Наприклад, при дії на метилетилкетон (бутанон-2) йодистого втор-бутил-магнію утвориться спирт – 3,4-диметилгексанол-3:

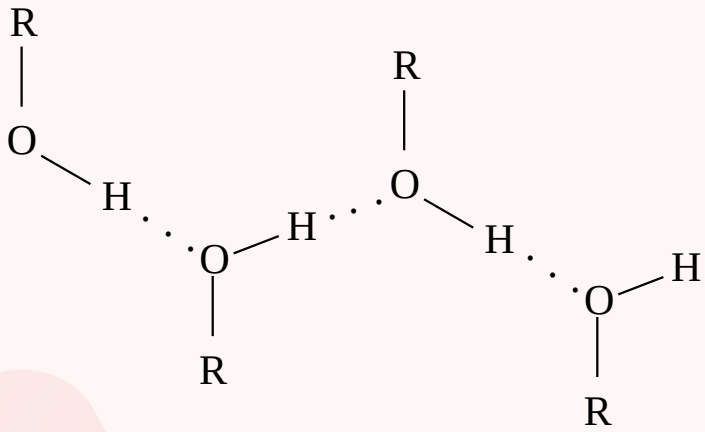


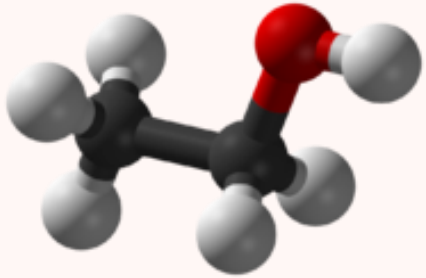
3,4-диметилгексанол-3

Фізичні властивості

Насичені одноатомні спирти – безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом, нижчі члени гомологічного ряду мають характерний “спиртовий” запах; для бутанолів і пентанолів притаманний неприємний “сивушний” запах; вищі спирти мають приємний фруктовий запах.

водневий зв’язок





В утворенні міжмолекулярного водневого зв’язку беруть участь декілька молекул органічної речовини, з’єднаних одна з одною водневими місточками

Хімічні властивості

I. *Реакції, які здійснюються за участю лише одного атома Гідрогену гідроксильної групи*

1. Утворення алкоголятів металів. У разі дії на спирти лужних металів відбувається, хоч і менш бурхливо, взаємодія, яка подібна до взаємодії натрію з водою:

$$2C_2H_5–OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5–ONa + H_2\uparrow$$

2. Реакція етерифікації. У процесі нагрівання спиртів з мінеральними чи органічними кислотами утворюються складні ефіри (естери):

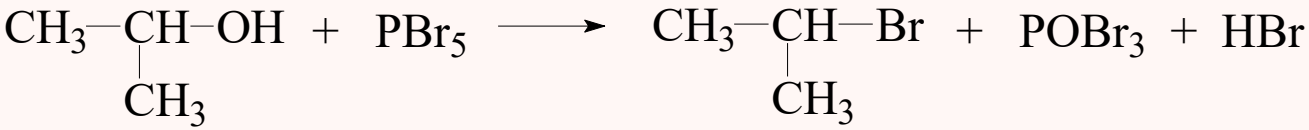
$$CH_3COOH + CH_3–CH_2OH \leftrightarrow CH_3COO—CH_2—CH_3 + H_2O$$

оцтова кислота — етанол — етилацетат

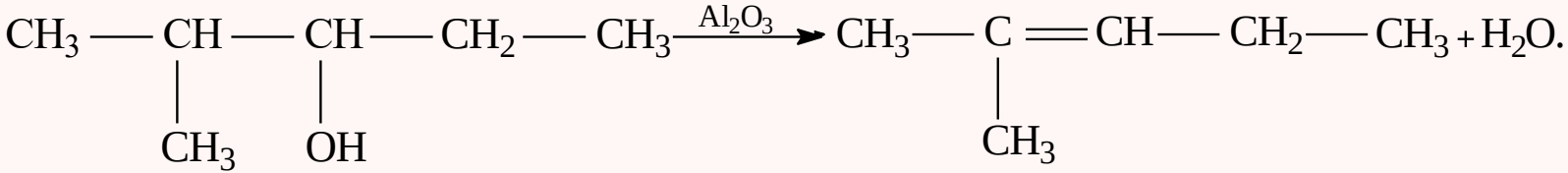
Хімічні властивості

II. Реакції, що відбуваються за участю гідроксильної групи

1. Взаємодія з неорганічними галогенангідридами. За дії неорганічних хлорангідридів на третинні і вторинні спирти відбувається в основному обмін гідроксилу на галоген:



2. Реакція внутрішньомолекулярної дегідратації спиртів (діє правило Зайцева):



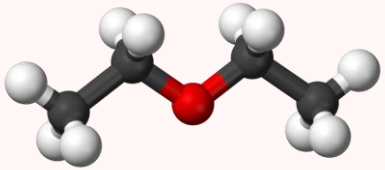
2-метилпентанол-3 2-метилпентен-2

Хімічні властивості

3. Реакція міжмолекулярної дегідратація спиртів. За умов нагрівання надлишку спирту зі сульфатною кислотою або пропусканням парів спирту крізь порошкоподібний безводний алюміній сульфат при 473 К утворюється ***простий ефір (етер):***

$$C_2H_5–OH + HO–C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 – O – C_2H_5 + H_2O$$

диетиловий етер



4. Заміна гідроксилу на аміногрупу:

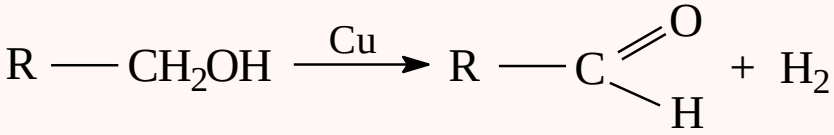
$$R – OH + NH_3 \xrightarrow[-HOH]{} R – NH_2$$

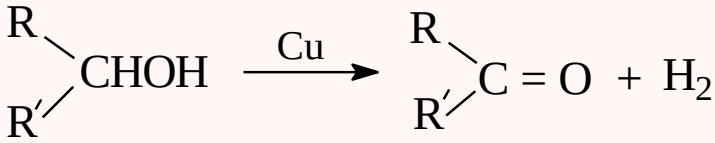
Реакція ускладнюється утворенням вторинних (R_2NH) і третинних (R_3N) амінів в результаті взаємодії спирту з уже утвореними амінами.

Хімічні властивості

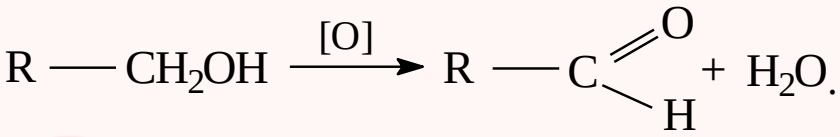
III. Реакція окиснення спиртів. Первинні спирти, окиснюючись, перетворюються на альдегіди, а вторинні – у кетони. Окиснення третинних спиртів супроводжується руйнуванням карбонового ланцюга й утворенням карбонових кислот. Окисниками є хромова суміш, розчини калій перманганату або кисень повітря з участю мідного каталізатора.

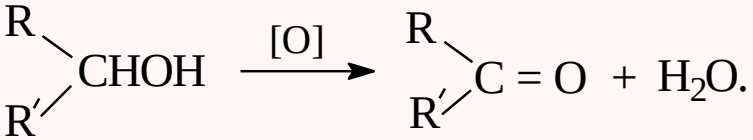
1. Дегідрогенізація (дегідрування) спиртів





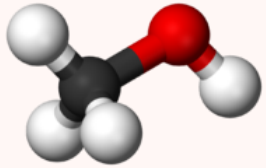
2. Окиснення:



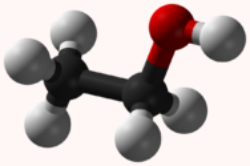


Окремі представники

Метанол, метиловий спирт $CH_3–OH$ – найпростіший одноатомний спирт. Раніше добували шляхом сухої перегонки деревини, так і утворилась назва «деревний». За нормальних умов метанол – прозора, безбарвна, легкозаймиста і летка рідина зі слабким спиртовим запахом. Він змішується з багатьма органічними розчинниками та необмежено змішується з водою.



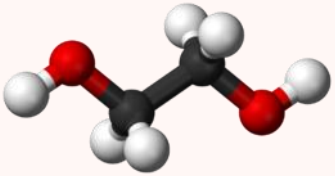
Це отруйна речовина, що діє на нервову і судинну системи людини. При потраплянні в організм людини 10 мл метанолу може призвести до важкого отруєння та до сліпоти; вживання 25-30 мл метанолу, найчастіше, призводить до смерті. Використовується для синтезу формальдегіду, одержання ліків, мономерів, барвників та як розчинник.

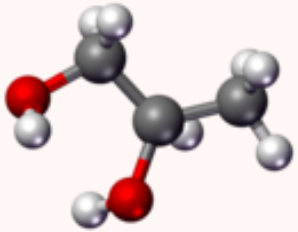


Етанол, етиловий спирт, винний спирт C_2H_5OH**.** За звичайних умов є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Це токсична речовина з наркотичною дією, за ступенем впливу на організм людини належить до четвертого класу небезпечних речовин. Має канцерогенні властивості. Етанол один з найкращих розчинників для багатьох органічних речовин. Використовують для одержання оцтової кислоти, диетилового етеру, естерів етилацетату, бутилацетату тощо.

Окремі представники

Етиленгліколь (етандіол) $CH_2OH–CH_2OH$ – сильнов'язка рідина, добре змішується з водою, спиртами, ацетоном. Одержують гідратацією етилену. Застосовують для синтезу пластмас, целофану, синтетичного волокна, динітроетиленгліколю, діоксану, антифризів, гідравлічних і гальмуючих сумішей. Являється горючою речовиною, сильна отрута (летальна доза 1,5-5 мл на 1 кг маси тіла).

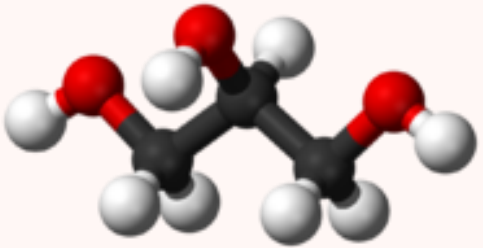




Пропіленгліколь (пропандіол-1,2) $CH_3–CHOH–CH_2OH$ – безбаврна в'язка рідина, кипить при 187,4 °С, змішується з водою, спиртами, ацетоном у будь-яких співвідношеннях, обмежено – з бензолом, має гігроскопічні властивості. Харчовий гліколь, який одержують внаслідок бродіння глюкози, використовується у кондитерській, харчовій, фармацевтичній та космічній фармакологічній промисловостях. Також при виготовленні гальмівних рідин, антифризів, антизледенювальних ріди та теплоносіїв, як пластифікатор при виробництві целофанових та полівінілхлоридних плівок. У харчовій промисловості зареєстрований як харчова добавка **Е1520** як вологоутримуючий, пом'якшувальний та диспергуючий агент.

Окремі представники

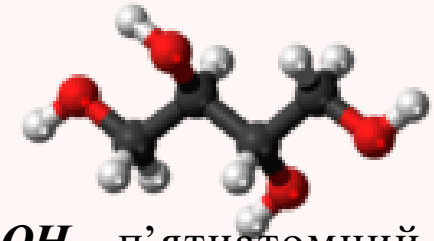
Гліцерин (пропантріол-1,2,3) $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$ солодка сиропоподібна безбарвна рідина, добре розчинна у воді і етанолі, кипить при 290°С. Одержують переважно з жирів шляхом гідролізу, а також синтетично (з газів крекінгу). Застосовують в органічному синтезі – для одержання тринітрогліцерину, алкідних смол, поліуретанів, акролеїну, парфумерії – як компонент антифризів, мастил тощо. В медицині та ветеринарії гліцерин застосовують для виготовлення мазей, лініментів, емульсій, інших лікарських засобів і особливо вакцин.



Бензиловий спирт $C_6H_5CH_2OH$ – тверда речовина, розчинна в етанолі, погано – у воді. Застосовують як запашну речовину, фіксатор запаху, розчинник у парфумерній промисловості тощо.

Коричний спирт $C_6H_5–CH=CH–CH_2OH$ – тверда речовина, розчинна в етанолі, погано у воді. Міститься переважно у вигляді складних ефірів в ефірних оліях, запашних смолах, бальзамах, застосовується в парфумерній промисловості, а також як сировина для одержання багатьох запашних сполук.

Окремі представники

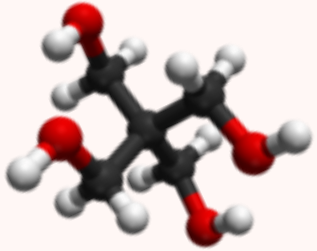


Багатоатомні спирти

Еритритол, еририт, еритрол, (2R,3S)-бутан-1,2,3,4-тетрол $HOCH_2–(CHOH)_2–CH_2OH$ харчова добавка Е968.

Ксиліт (2R,3R,4S)-пентан-1,2,3,4,5-пентанол $HOCH_2–(CHOH)_3–CH_2OH$ п'ятиатомний спирт, використовується як замінник цукру, природний підсолоджувач

Пентаеритрит (2,2-біс (гідроксиметил)пропан-1,3-діол) $C(CH_2OH)_4$ тверда речовина, погано розчинна у воді, добре в органічних розчинниках. Застосовується для одержання поліефірів, алкідних смол, тетранітропента-еритриту (вибухової речовини), ПАР, пластифікаторів для одержання полівінілхлориду, синтетичних мастил. Має наркотичні властивості.



Маніт $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ – тверда речовина, солодка на смак, розчинна у воді, гірше в етанолі. Міститься у багатьох видах мохів, грибах, водоростях, вищих рослинах. Застосовується як діуретик і компонент косметичних виробів (мазей).

D-Сорбіт (D-глюцитол) $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ – тверда речовина, солодка на смак, розчинна у воді. Міститься в плодах горобини і трояндових. Він є проміжним продуктом у синтезі вітаміну С, відмінним діуретиком, замінником сахарози для діабетиків.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

1. В результаті дії водного розчину лугу на 2-хлорбутан утворюється:

A бутен-1; **C** бутаналь;

B бутен-2; **D** бутанол-2.

2. При дії на пропанол-1 п'ятихлористого фосфору утворюється:

A 2-хлорпропан; **C** 1,1-дихлорпропан;

B 1-хлорпропан; **D** 2,2-дихлорпропан.

3. Етиленгліколь належить до:

A двоатомних спиртів; **C** одноатомних спиртів;

B фенолів; **D** триатомних спиртів.

4. При дії на спирт металічного натрію утворюється:

A натрій алкоголят; **C** натрій пропіонат;

B натрій фенолят; **D** натрій ацетиленід.

5. Дайте назву сполуці: $CH_3 – C(CH_3)_2 – CH_2 – CH(CH_3) – CH_2OH$

A гептанол-1; **C** 4-етил-2,4-диметилпентанол-1;

B 2,4,4-триметилпентанол-1; **D** 2-етил-2,4-диметилпентанол-5.

Тестові завдання. Інтерактивні вправи

6. Гліцерол реагує з:

A водою; **C** $Cu(OH)_2$;

B Cu; **D** $CuSO_4$.

7. Встановіть сполуку, яку можна добути окисненням пентанолу-1:

A пентаналь; **C** бутаналь;

B пропаналь; **D** пентанон-2.

8. В результаті дегідратації ізопропанолу утвориться:

A пропан; **C** пропен;

B пропаналь; **D** пропін.

9. При взаємодії спиртів з амоніаком утворюється:

A нітросполука; **C** амінокислота;

B амін; **D** нітрозамін.

10. Вкажіть формулу ізомеру пентанолу-1:

A $C_3H_5 – O – C_2H_3$; **C** $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$;

B $C_2H_5 – O – C_2H_5$; **D** C_6H_5OH.

Тема 9. Дво-, три- та батоатомні спирти

План

1. Поняття про дво-, три- та багатоатомні спирти
2. Номенклатура. Види ізомерії
3. Історія вікриття гліцеролу
4. Способи утворення
5. Фізичні властивості
6. Хімічні властивості
7. Окремі представники
8. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 99-101.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 329-340.

3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 187-192.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 247-255.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 243-247.

Поняття про дво-, три- та багатоатомні спирти

Двоатомні насичені спирти, або гліколі – це похідні алканів, у молекулах яких два атоми Гідрогену біля двох атомів Карбону заміщені на гідроксигрупи.

Загальна формула – $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Гомологічний ряд: $CH_2OH–CH_2OH$ – етиленгліколь

$CH_2OH–CH_2–CH_2OH$ – пропіленгліколь тощо

Триатомні насичені спирти або гліцероли – це похідні алканів, у молекулах яких три атоми Гідрогену біля різних атомів Карбону заміщені на гідроксигрупу – ОН.

Загальна формула – $C_nH_{2n-1}(OH)_3$.

Гомологічний ряд: $CH_2OH–CHOH–CH_2OH$ – пропантріол-1,2,3 (гліцерин)

$CH_2OH–CHOH–CHOH–CH_3$ – бутантріол-1,2,3

$CH_2OH–CHOH–CH_2–CH_2OH$ – бутантріол-1,2,4 тощо.

Багатоатомні спирти – похідні алканів, у молекулах яких більше трьох атомів Гідрогену заміщено на гідроксигрупи – ОН.

Наприклад: $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ – сорбіт

Номенклатура

За основу раціональної номенклатури гліколей беруть тривіальну назву алкену, до якої додають слово "*гліколь*" (грец. *glykys* – солодкий).

Наприклад, $CH_2OH–CH_2OH$ – етиленгліколь.

За Міжнародною номенклатурою IUPAC до назви відповідного алкану додають суфікс ***-діол***, перед назвою цифрами вказують місце розміщення спиртових груп у ланцюзі: $CH_3–CHOH–CH_2–CH_2OH$ 1,3-бутандіол

Для найменування триатомних спиртів частіше всього використовується номенклатура IUPAC. Називаючи спирт, до найменування вуглеводню додають суфікс ***–тріол***, перед яким цифрами вказують місце розміщення спиртових груп у карбоновому ланцюзі. Наприклад: $CH_2OH–CHOH–CHOH–CH_3$ бутантріол-1,2,3;

$CH_2OH–CHOH–CH_2–CH_2OH$ бутантріол-1,2,4

Чотириатомні спирти $C_4H_6(OH)_4$ називають ***тетритами***, п'ятиатомні $C_5H_7(OH)_5$ – ***пентитами***, шестиатомні спирти $C_6H_8(OH)_6$ – ***гекситами*** і т. ін.

У кожній такій групі розрізняють окремі спирти, які мають історичні назви: еритрит, арабіт, ксиліт, сорбіт, дульцит, маніт тощо.

Види ізомерії

Для гліколів характерна ***структурна ізомерія*** і ***ізомерія розміщення в карбоновому ланцюзі*** і ***груп –ОН***: CH_2–CHOH–CH_2OH пропандіол-1,2 CH_2OH–CH_2–CH_2OH пропандіол-1,3

За положенням гідроксильних груп гліколі поділяються на ***α-гліколі*** (гідроксильна група знаходиться біля сусідніх атомів Карбону), ***β-гліколі*** (гідроксильні групи розташовані через один атом Карбону), ***γ-гліколі*** (гідроксильні групи відділені двома атомами Карбону) і т. ін.: α-гліколь CH_2OH–CH_2OH етиленгліколь, етандіол;

β-гліколь CH_2OH–CH_2–CH_2OH β-пропіленгіколь, пропандіол-1,3;

Для триатомних спиртів характерна ***ізомерія розташування спиртових груп у карбоновому ланцюзі***. Наприклад, молекулярній формулі $C_4H_{10}O_3$ відповідають два різних спирти: CH_2OH–CHOH–CHOH–CH_3 бутантріол-1,2,3

CH_2OH–CHOH–CH_2–CH_2OH бутантріол-1,2,4

Для багатоатомних спиртів як похідних моносахаридів характерні два види ізомерії: ***оптична ізомерія*** та ***ізомерія розташування у карбоновому ланцюзі – ОН-груп***

Історія відкриття гліцерину

Вперше гліцерол був отриманий з оливкової олії хіміком і фармацевтом К. Шеєле у 1799 р. Але визначити склад та будову гліцеролу він не зміг. Склад гліцеролу встановив у 1823 р. французький хімік Мішель-Ежен Шеврель, який займався дослідженням жирів тваринного походження. Він вперше дав назву “гліцерин” одному з продуктів, який утворюється в даному процесі (“*гліцерос*” – солодкий). Французу Т. Петлузові у 1836 р. вдалося встановити елементний склад цього тріолу. Синтез гліцерину вперше провів у 1873 р. французький хімік і мінеролог Ш. Фрідель. Синтетичний гліцерол із нафти (точніше, з пропілену) вперше було отримано у 1938 р.

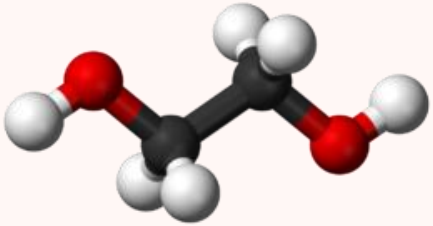
Мішель-Ежен Шеврель (1786-1889 рр.) французький хімік

Карл Вільгельм Шеєле (1742-1786 рр.) шведський хімік

Способи утворення

Гліколі можуть бути отримані за аналогією одноатомних спиртів чи іншими способами.

1. Гідроліз дигалогенопохідних алканів



$$CH_3—CHCl—CH_2—CHCl—CH_3 + 2HOH \xrightarrow[-2HCl]{}$$

2,4-дихлорпентан

$$\longrightarrow CH_3—CHOH—CH_2—CHOH—CH_3$$

2,4-пентандіол

2. Гідратація алкенів (реакція Вагнера)

$$CH_3—CH=CH_2 + H_2O + [O](KMnO_4) \longrightarrow CH_3—CHOH—CH_2OH$$

пропен

1,2-пропандіол

3. Гідроліз галогеногідринів

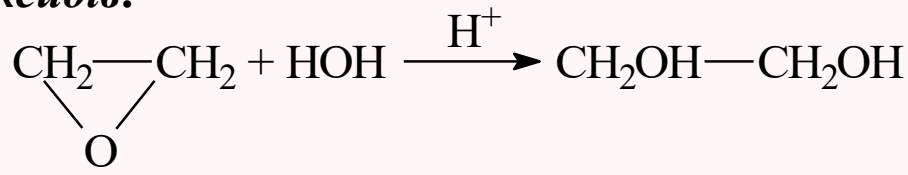
$$CH_2Cl—CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_2OH—CH_2OH + HCl$$

хлоретанол

1,2-етандіол

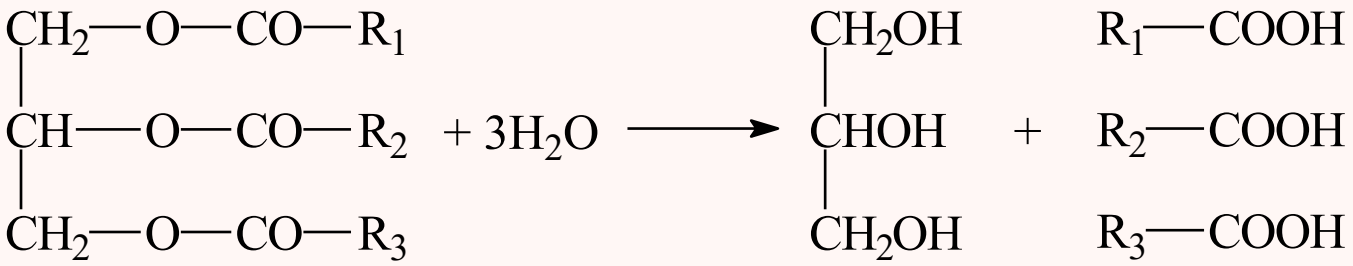
Способи утворення

4. Гідратація α-оксидів:



До основних методів одержання триатомних спиртів належать наступні:

5. Гідроліз жирів (одержання гліцерину). Отримують гліцерин омиленням рослинних або тваринних жирів у присутності лужних чи кислих каталізаторів:



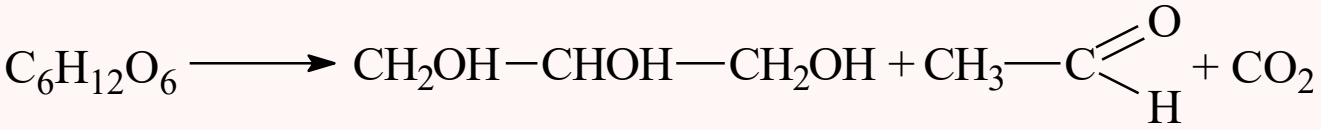
жир

гліцерол

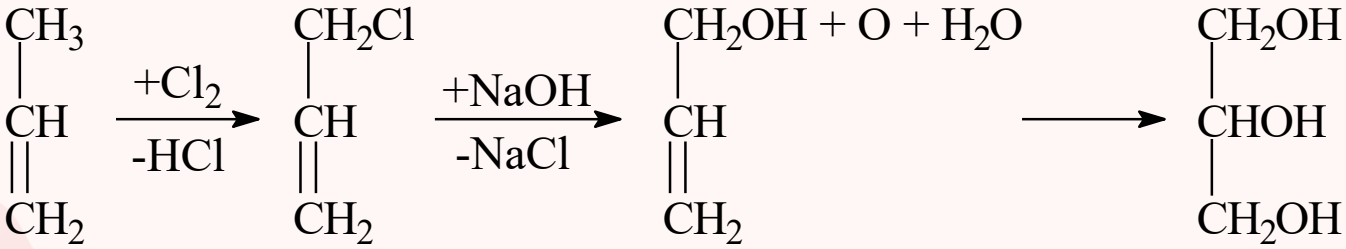
вищі жирні кислоти (ВЖК)

Способи утворення

6. Гліцеринове бродіння моносахаридів. Джерело – вуглеводи, виробники – мікроорганізми, в яких синтезуються ферменти гліцеринового бродіння:

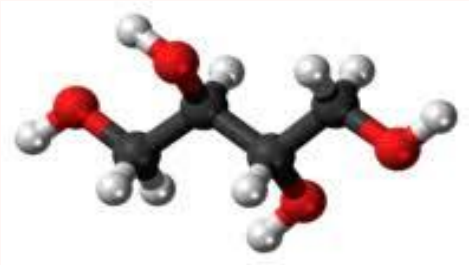


7. Синтетичний спосіб. Вихідною речовиною є пропілен ***(спосіб Д. Казанського).*** Процес відбувається при високих температурах (723К) і в присутності каталізатора (Cu_2O) через утворення проміжної сполуки – алілового спирту:

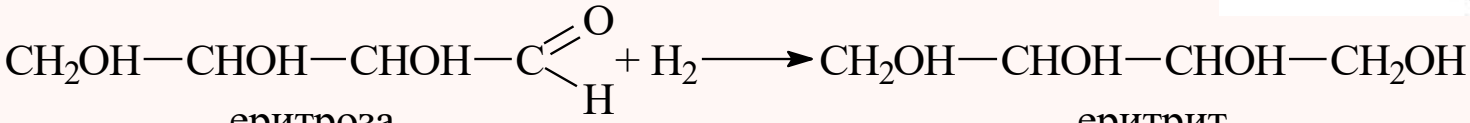


Способи утворення

Багатоатомні спирти добувають наступними способами:

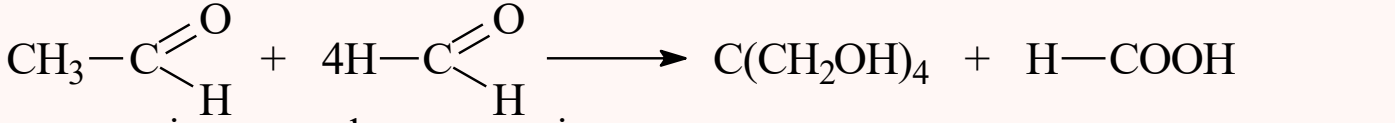


1. Відновлення моносахаридів



еритроза — еритрит

2. Конденсація альдегідів із формальдегідом у лужному середовищі

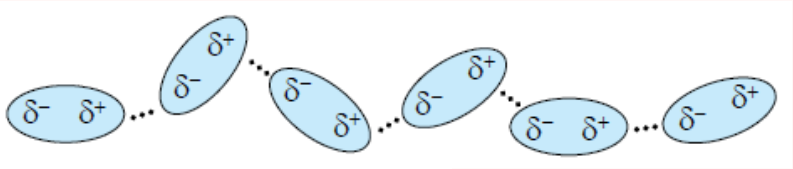


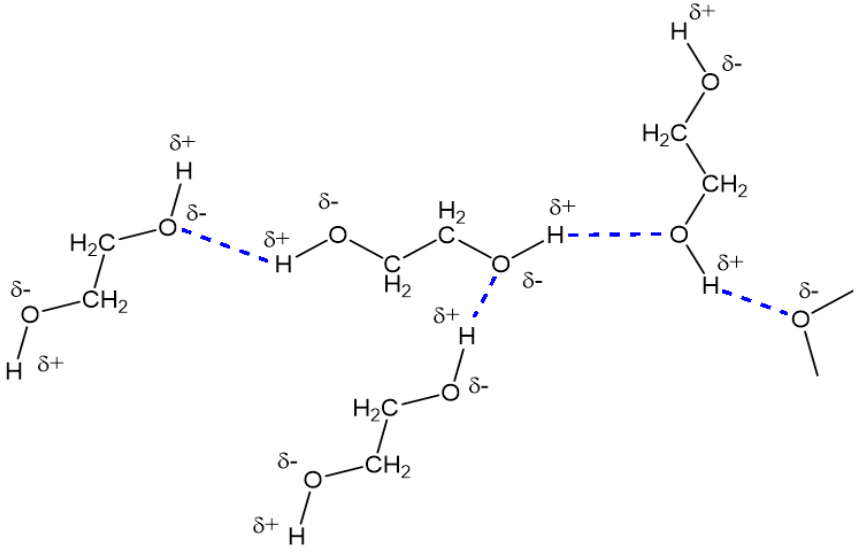
ацетальдегід — формальдегід — пентаеритрит — мурашина кислота

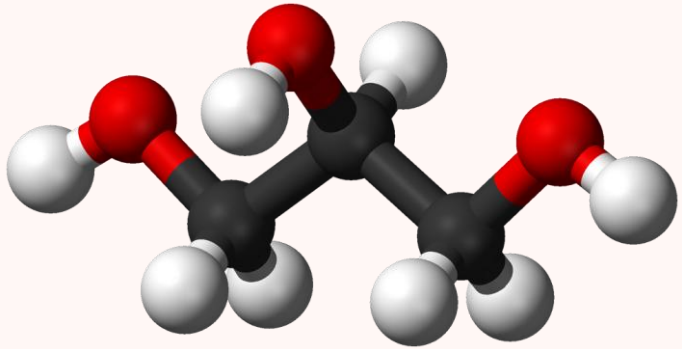
3. Добування з природної сировини. Ряд спиртів екстрагують із плодів горобини.

Фізичні властивості

Для етиленгліколю та гліцеролу, як і для води, характерним є утворення водневого зв’язку







Фізичні властивості

Гліколі, як правило, густі сиропоподібні рідини, солодкі на смак (від грецького ”*глюкіс*“ – солодкий), без запаху. Вищі представники – кристалічні речовини. Розчинність гліколів у воді у міру збільшення молекулярної маси зменшується. Гліколі киплять при більш високих температурах, ніж відповідні їм алканоли, мають більшу густину, ніж алканоли. Фізичні властивості деяких гліколів наведені в таблиці 9.1.

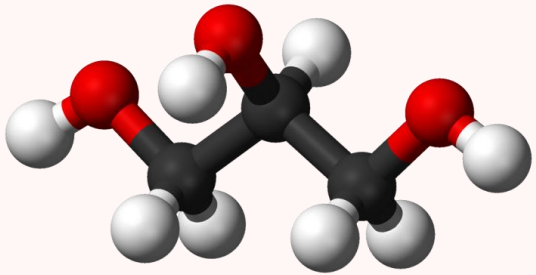
Таблиця 9.1. Фізичні властивості насичених гліколів

Назва	Структурна формула	Температура, К		Густина, d_4^{20}
		плавлення	кипіння	
Етандіол (етиленгліколь)	$CH_2OH–CH_2OH$	259,8	470,2	1,432
Пропандіол-1,2 (α-пропіленгліколь)	$CH_3–CHOH–CH_2OH$	–	460,4	1,035 (при 296К)
Пропандіол-1,3 (β-пропіленгліколь)	$CH_2OH–CH_2–CH_2OH$	289	487,7	1,059
Бутандіол-1,4 (γ-бутиленгліколь)	$CH_2OH–CH_2–CH_2–CH_2OH$	292	502,2	1,020
2,3-диметилбутан-діол-2,3 (пінакон)	$(CH_3)_2–COH–COH–(CH_3)_2$	311	445	0,967 (при 288К)

Фізичні властивості

Тріоли – сироподібні рідини, солодкі, розчинні у воді, важчі за воду (густина гліцерину – 1,25 г/см^3 при 288 К). Киплять при більш високих температурах, ніж відповідні їм алкоголі (температура кипіння гліцерину – 533 К, пропілового спирту – 370,2 К). Спектри поглинання ІЧ- та УФ-випромінювань – у тих же ділянках, що й для насичених одноатомних спиртів.

Нижчі багатоатомні спирти – безколірні, в'язкі, солодкі на смак рідини, добре розчинні у воді, вищі – кристалічні речовини, багато з них оптично активні. В УФ- і ІЧ-спектрах багатоатомні спирти мають смуги поглинання, типові для –ОН-груп одноатомних спиртів.



Фізичні властивості

Етиленгліколь

- безбарвна, в’язка рідина;
- солодкуватий на смак;
- утворює водневі зв’язки;
- необмежено розчинний у воді та етанолі;
- нерозчинний у вуглеводнях;
- $t_{пл.}$ = –12,6 °С, $t_{кип.}$ = 197,9 °С;
- густина 1,12 г/мл;
- отруйний.

антифризи

Гліцерол

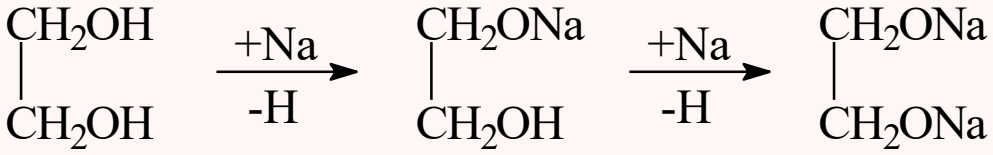
- безбарвна, сироподібна рідина;
- дуже в’язка та гігроскопічна рідина;
- солодкувата на смак;
- утворює водневі зв’язки;

необмежено розчиняється у воді;

- $t_{пл.}$ = 18,2 °С, $t_{кип.}$ = 290 °С;
- густина 1,26 г/мл;
- горить гліцерол ясним полум’ям.

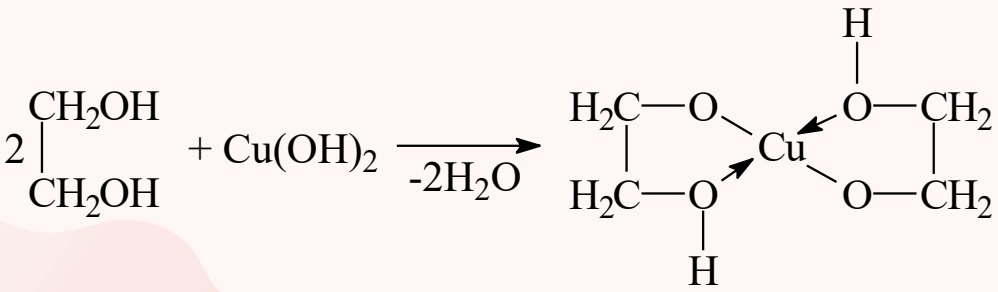
Хімічні властивості

1. Утворення гліколятів та гліцератів. Як і одноатомні спирти, гліколі з лужними металами і навіть із лугами утворюють сполуки типу алканолятів:

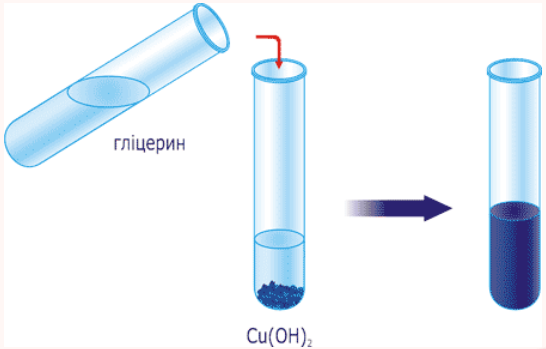


етандіол мононатрійгліколят динатрійгліколят

Крім цього, гліколі легко вступають в реакцію заміщення Гідрогену з гідроксидами важких металів, оскільки наявність другої групи –OH збільшує рухливість атомів Гідрогену в першій:

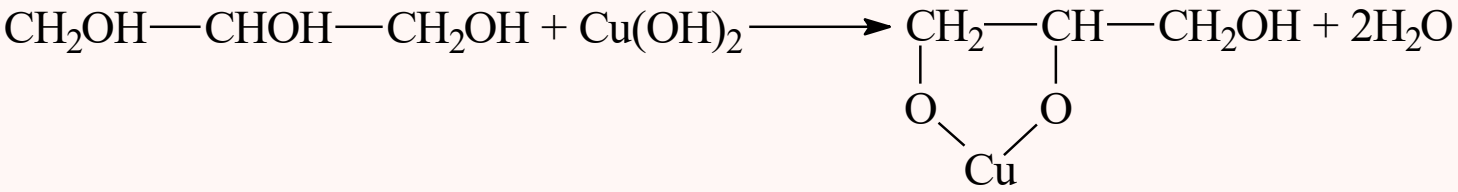


купрум гліколят



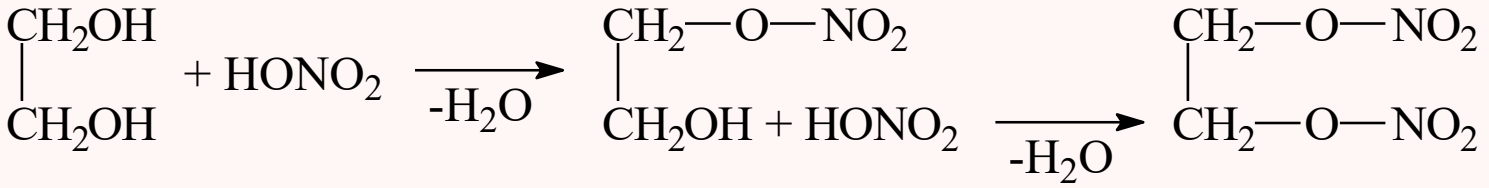
Хімічні властивості

Гліцерин, як і гліколі, утворює металічні похідні з лужними металами та з гідроксидами важких металів:



купрум гліцерат

2. Утворення естерів. Гліколі легко взаємодіють з органічними та мінеральними кислотами, утворюючи неповні та повні естери:

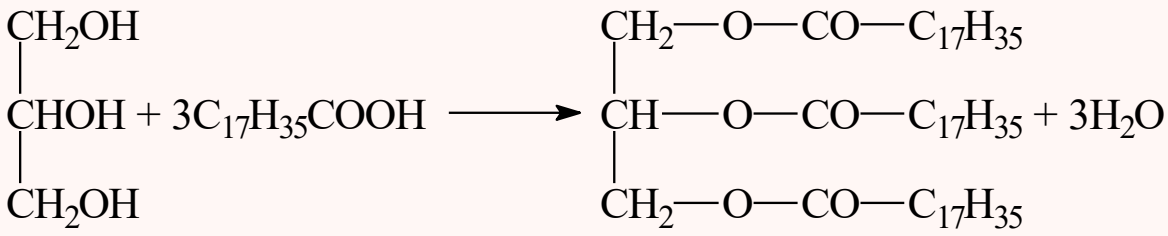


мононітроетандіол динітроетандіол

Динітроетандіол – вихідна речовина для виготовлення вибухових речовин.

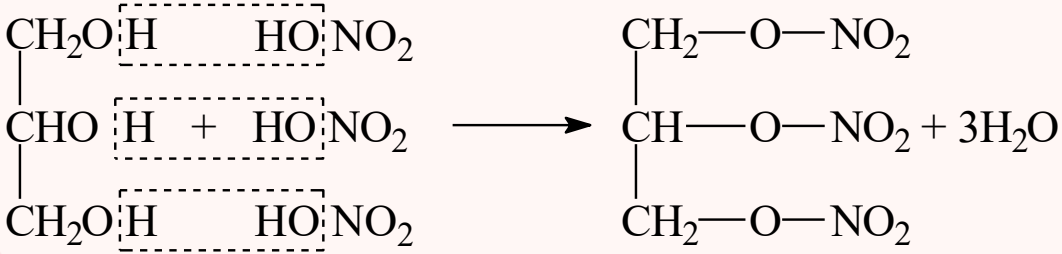
Хімічні властивості

При взаємодії з жирними кислотами тріоли утворюють тригліцериди (жири, олії):



стеаринова кислота тристеарин

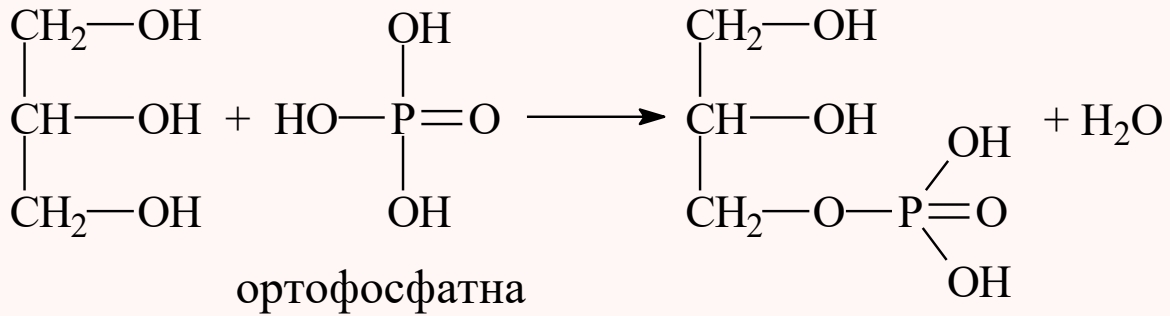
Вони можуть взаємодіяти з мінеральними кислотами. Наприклад, при взаємодії з нітратною кислотою утворюється тринітрогліцерин – хімічна основа ***динаміту***. Для того, щоб запобігти вибуху продукту нітрування, реакцію необхідно проводити при температурі не вище 298К і з водовід'ємним засобом – сульфатною кислотою:



тринітрогліцерол

Хімічні властивості

В медицині та ветеринарії він застосовується для лікування серцево-судинних захворювань у вигляді спиртових розчинів. На особливу увагу заслуговують естери гліцерину і ортофосфатної кислоти – ***гліцерофосфати***:



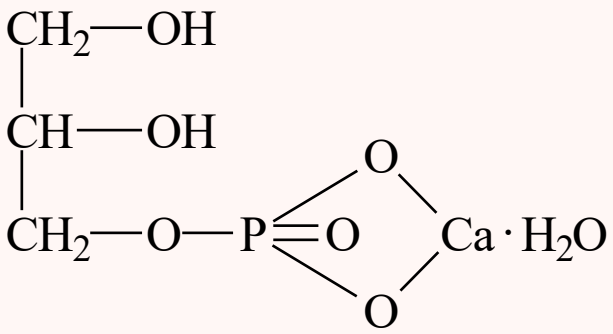
ортофосфатна кислота

α-гліцерофосфат

Гліцерофосфати – продукти проміжного обміну вуглеводів і ліпідів у організмі людини і тварин. З них у тканинах і клітинах утворюються нейтральні жири, фосфатиди, глюкоза і глікоген. Гліцерофосфати – джерело хімічної енергії, що виділяється при реакціях окисного фосфорилювання у вигляді аденозинтрифосфатної кислоти (АТФ) та її структурних аналогів.

Хімічні властивості

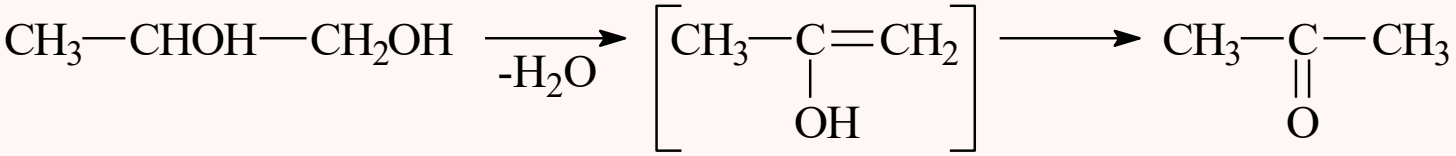
Кальцієву сіль α-гліцерофосфату – білий кристалічний порошок, розчинний у воді (1 : 40), в медицині та ветеринарії застосовують як серцево-судинний лікувальний засіб:



Призначають також як загально стимулюючий лікарський засіб при депресії, перевтомі, виснаженні центральної нервової системи та рахіті.

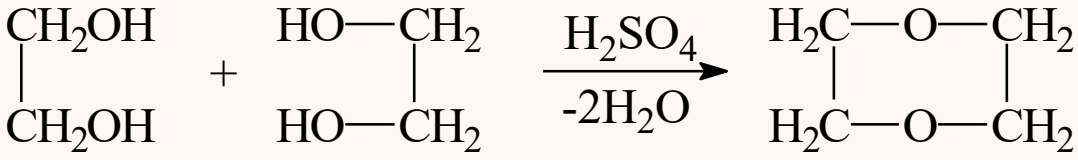
Хімічні властивості

3. Утворення продуктів дегідратації. Розрізняють внутрішньо- і міжмолекулярну дегідратацію. Тип дегідратації залежить від умов перебігу реакцій. Прикладом внутрішньомолекулярної дегідратації може бути утворення ацетону з пропандіолу:



1,2-пропандіол пропен-1-ол-2 ацетон

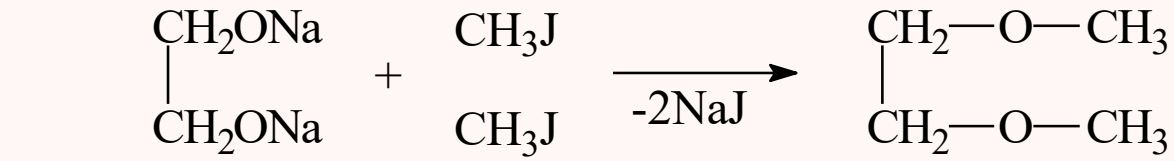
Приклад міжмолекулярної дегідратації – утворення діетиленового етеру – діоксану ***(реакція Фаворського):***



етандіол діоксан

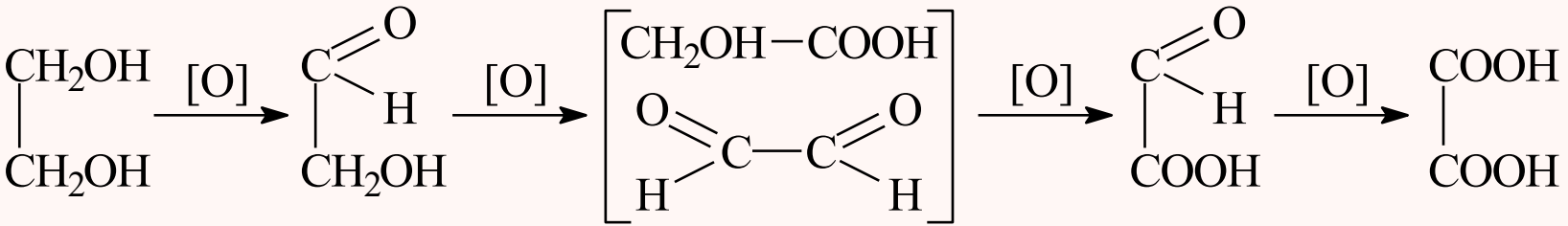
Хімічні властивості

4. Утворення етерів



динатрійетандіол | йодистий калій | диметиловий етер етаніолу

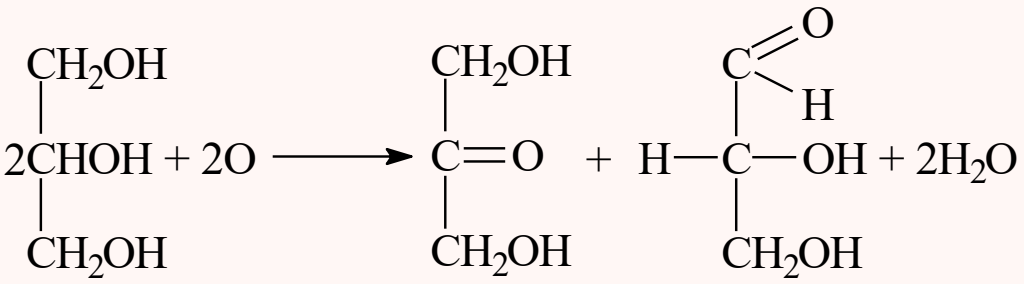
5. Реакції окиснення. Гліколі, беручи участь у реакції окиснення, можуть бути джерелом одержання низки важливих органічних речовин:



етандіол | гліколевий альдегід | гліколева кислота гліоксаль | гліоксалева кислота | оксалатна кислота

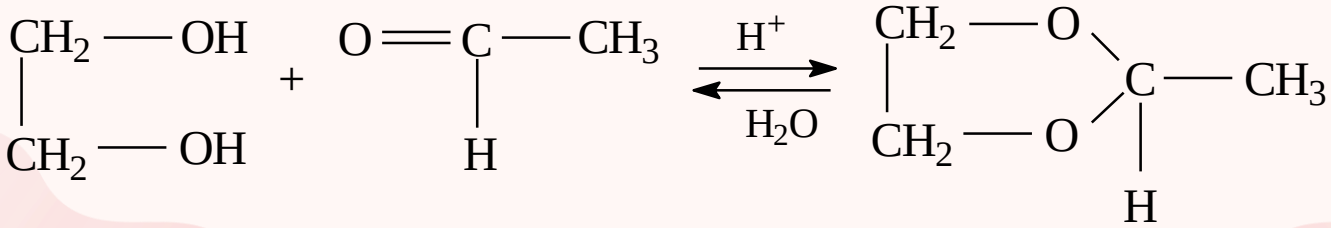
Хімічні властивості

При дії окисників (хромової суміші, бертолетової солі, калій перманганату) тріоли окиснюються:



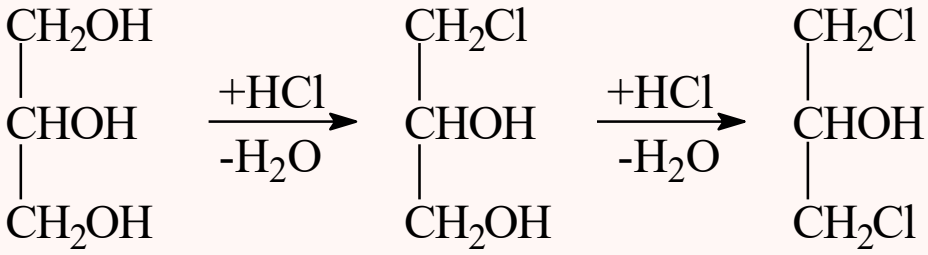
діоксіацетон гліцериновий альдегід

6. Реакція ацилювання. Альдегіди у кислому середовищі ацилюють 1,2-гліколі, утворюючи циклічні ацеталі (у кислому, але не лужному середовищі в результаті гідролізу ацеталі регенеруються у вихідні речовини):



Хімічні властивості

7. Утворення галогенопохідних. При взаємодії молекул триатомних спиртів із галогеноводнями утворюються моно- і дигалогенопохідні тріолів:



монохлоргідрин дихлоргідрин

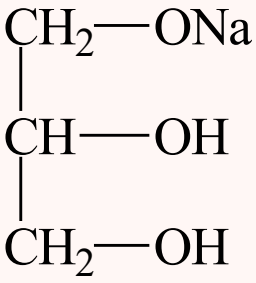
8. Взаємодія з галогенідами фосфору. При дії галогенідів фосфору заміщуються галогеном усі три гідроксильні групи в триатомних спиртах:

$$CH_2OH–CHOH–CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow CH_2Br–CHBr–CH_2Br + P(OH)_3$$

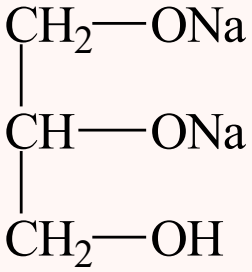
1,2,3-трибромпропан

Хімічні властивості

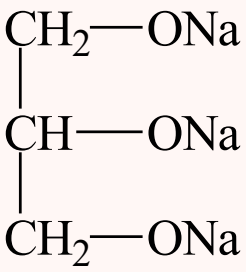
Хімічні властивості багатоатомних спиртів визначаються наявністю гідроксигруп –ОН і аналогічні таким одно-, дво- і триатомним спиртам. Спирти утворюють із лужноземельними металами своєрідні алкоголяти – сахарати.



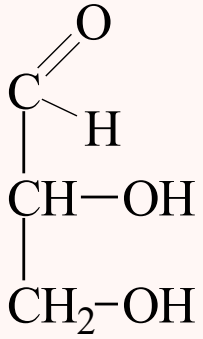
мононатрій пропантріолят



динатрій пропантріолят



тринатрій пропантріолят



При окисненні гідроксилу, що знаходиться біля першого атома Карбону, утворюються моносахариди.

Окремі представники

Етиленгліколь (етандіол) $CH_2OH–CH_2OH$ – в'язка рідина, кипить при 470,2 К, добре змішується з водою, спиртами, ацетоном. Одержують гідратацією етилену. Застосовують для синтезу пластмас, целофану, СВ, динітроетиленгліколю, діоксану. Етиленгліколь сильно знижує температуру замерзання води. Наприклад, 60%-вий розчин гліколю замерзає при 224 К. Тому його з успіхом застосовують для виготовлення антифризу, гідравлічних та гальмуючих сумішей. Етиленгліколь дуже гігроскопічний, тому його застосовують для виготовлення друкарських фарб (текстильних, друкарських і штемпельних), а також косметичних препаратів, для збереження певної вологості тютюну і т. ін.

З двоосновними кислотами етиленгліколь вступає у реакцію поліконденсації, утворюючи високомолекулярні поліефіри, що застосовуються як плівкоутворюючі речовини для лаків і фарб, як смоли для пластмас і, особливо, як матеріал для синтетичних волокон (лавсан-терилен). Етиленгліколь також використовують для отримання поліуретанових смол, що застосовуються для виготовлення клеїв, лаків, синтетичного волокна, синтетичного каучуку і т. ін.

Окремі представники

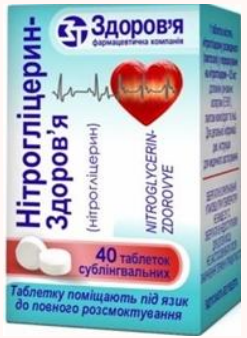
Гліцерол (пропантріол) $HOCH_2–CHOH–CH_2OH$ являє собою прозору, безбарвну, дуже густу, в'язку, сиропоподібну, без запаху, важчу за воду і неотруйну солодкувату на смак рідину. Гліцерол має здатність поглинати вологу з повітря та утримувати її. На повітрі може увібрати до 40% води від своєї маси. При звичайному атмосферному тиску гліцерин кипить при 563К. Змішується з водою в будь-якій пропорції, причому об'єм розчину стає меншим, ніж об'єм вихідних компонентів. Температура спалаху гліцерину становить 423К, температура самозаймання 635К. При нагріванні гліцерол швидко випаровується, а в звичайних умовах – не леткий.

прозорі свічки

динаміт

шкіряне виробництво

креми та мазі



лікарські засоби при серцевих захворюваннях

харчова добавка Е422

кріоконсервування живих тканин

гальмівні рідини та антифризи

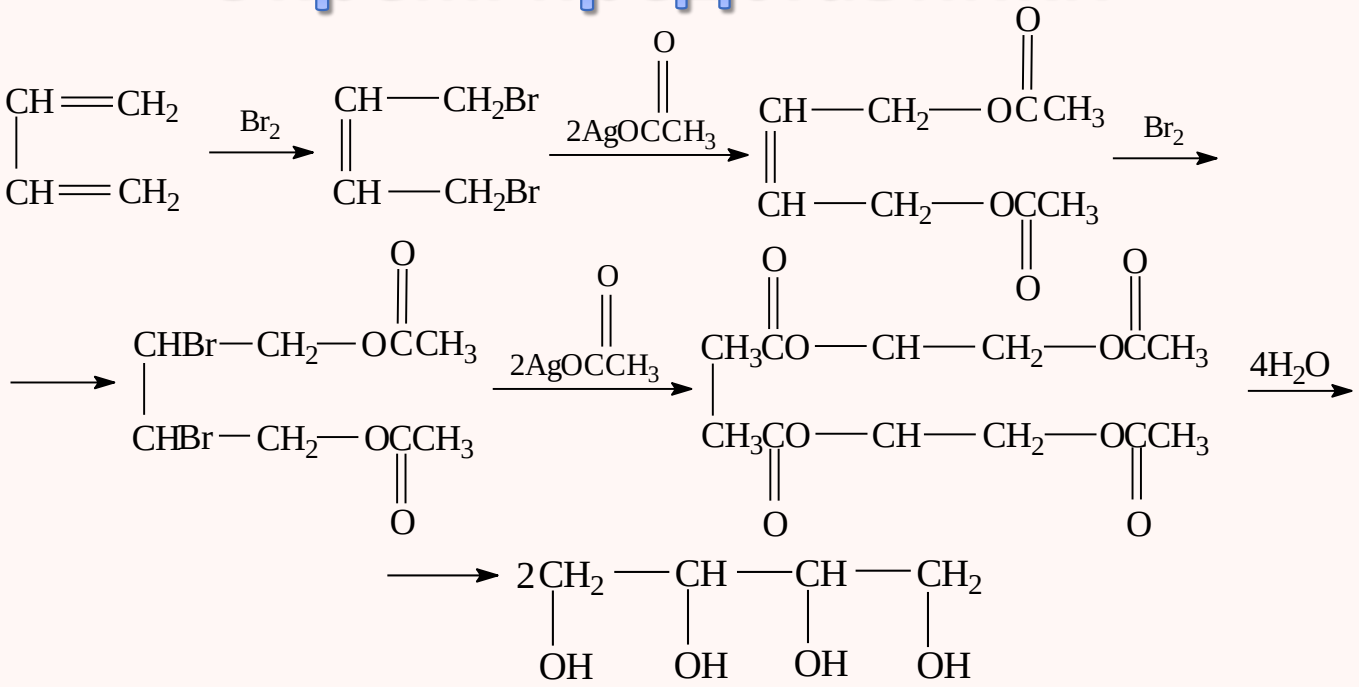
Окремі представники

Пропіленгліколь (1,2-пропандіол) $CH_3–CHOH–CH_2OH$ – в'язка рідина, кипить при 460,4 К, змішується з водою, спиртами, ацетоном у будь-яких співвідношеннях, обмежено – з бензеном. Харчовий гліколь, який одержують внаслідок бродіння глюкози, використовується у кондитерській і фармацевтичній промисловостях. У ряді випадків застосовується як його попередник – етандіол.

Еритрит $HOCH_2(CHOH)_2CH_2OH$ – тверда кристалічна речовина, плавиться (мезо-форма) при 394,5 К. Добре розчиняється у воді. В природі зустрічається у вільному стані та у вигляді естерів. Міститься в багатьох видах мохів і лишайників. Синтетично еритрит був отриманий із бутадієну.

Стерео-ізомерні еритрити – тверді, добре розчинні у воді, солодкі на смак речовини. Застосовують еритрит для виготовлення вибухових речовин, швидковисихаючих фарб, емульгаторів.

Окремі представники



Ксиліт $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$ – тверді кристали, солодкі на смак, добре розчинні у воді, плавляться при 334,5 К. Одержують відновленням ксилози. Застосовують у харчовій промисловості при виготовленні продуктів харчування для діабетиків, а також у виробництві алкідних смол, оліф, ПАР.

Окремі представники

Пентаеритрит $C(CH_2OH)_4$ – тверда високоплавка (т. пл. 535 К) речовина, погано розчинна у воді (5,5% при 288 К), добре – в органічних розчинниках. Одержують взаємодією формальдегіду з ацетальдегідом у присутності $Ca(OH)_2$. Застосовується для одержання поліефірів, у т.ч., алкідних смол, вибухової речовини тетранітропентаеритриту (ТЕН), ПАР, пластифікаторів для одержання полівінілхлориду, синтетичних мастил. Має наркотичні властивості.

Маніт $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ – тверда речовина, солодка на смак, плавиться при 438-439 К, розчинна у воді, гірше – в етанолі. Складає основу манни – застиглого ексудату ясеня і платана (відповідно 30-50 і 80-90%). Міститься у багатьох видах мохів, грибах, водоростях, вищих рослинах. Застосовується як діуретик (сечогінний лікарський засіб) і компонент косметичних виробів (мазей).

D-Сорбіт (D-глюцитол) $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ – тверда речовина, солодка на смак, плавиться при 369 К, розчинна у воді. На нього багаті плоди горобини і трояндових. D-Сорбіт одержують відновленням глюкози. Він є проміжним продуктом у синтезі вітаміну С, відмінним діуретиком, замінником сахарози для діабетиків.

Тестові завдання

1. Укажіть формулу гліцеролу:

A $C_2H_4(OH)_2$;

B $C_3H_4(OH)_2$;

C $C_3H_3(OH)_3$;

D $C_3H_5(OH)_3$.

2. Позначте хімічну формулу речовини, з якою вступає у хімічну взаємодію гліцерол, а етанол - ні:

A Na;

B $Cu(OH)_2$;

C CuO;

D NaOH.

Тестові завдання

3. Укажіть фіхичні властивості, характерні для гліцеролу:

а) летка рідина; б) сиропоподібна рідина; в) без запаху;

г) має різкий запах; д) добре розчинний у воді.

A а, б, г;

B б, г, д;

C а, г, д;

D б, в, д.

4. Укажіть явище, що супроводжує якісну реакцію на гліцерол:

A виділення теплоти і поява світла;

B виділення безбарвного газу;

C утворення яскраво синього розчину;

D випадіння блакитного драглистого осаду.

Тестові завдання

5. Позначте речовину, з якою *не реагує* гліцерол:

A Азот;

B Купрум (II) гідроксид;

C Нітратна кислота;

D Натрій.

6. У результаті повного окиснення етандіолу можна отримати:

A Гліколеву кислоту;

B Оксалатну кислоту;

C Оцтову кислоту;

D Мурашину кислоту.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. Хімічною основою динаміту є:

A Тристеарин;

B Гліцерол;

C Тринітрогліцерин;

D Динітрогліцерин.

8. Ацетон можна отримати шляхом внутримолекулярної дегідратації з:

A Гліцеролу;

B 1,2-пропандіолу;

C Етиленгліколю;

D 1,2,3-бутантриолу.

Тестові завдання

9. До п’ятиатомних спиртів відноситься:

A Сорбіт;

B Ксиліт;

C Маніт;

D Еритрит.

10. Одним зі способів добування багатоатомних спиртів є:

A Відновлення моносахаридів;

B Відновлення полісахаридів;

C Окиснення одноатомних спиртів;

D Відновлення жирів.

Тема 10. Ненасичені одноатомні спирти

План

1. Номенклатура та ізомерія
2. Способи утворення
3. Фізичні властивості
4. Хімічні властивості
5. Окремі представники
6. Тестові завдання
7. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

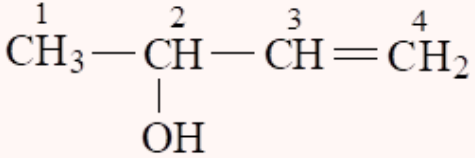
1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 116-122.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 326-329.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 184-187.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 246-247.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетровського університету. С. 241-243.

Номенклатура

Ненасичені одноатомні спирти – похідні ненасичених вуглеводнів рядів етилену і ацетилену, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу. Загальна формула ненасичених спиртів (похідних алкенів) – $C_nH_{2n-1}OH$.

До цих спиртів відносяться усі сполуки, в молекулах яких існує подвійний або потрійний зв'язок (зв'язки), а також їх комбінування. Назви спиртів даного типу за номенклатурою IUPAC складають з назви вуглеводної частини і закінчення ***–ол*** (табл. 10.1). Спирти, що містять кратний зв'язок, можуть мати різну будову. В одному випадку гідроксильна група може знаходитись безпосередньо біля атома Карбону з подвійним зв'язком, в іншому – біля атома Карбону, не пов'язаному з подвійним зв'язком.

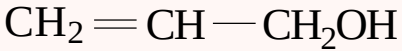
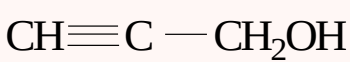
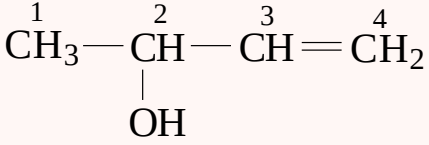
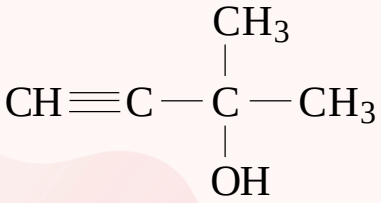
При визначенні початку нумерації гідроксильна функція має переваги перед галогеном, кратним зв'язком та алкілом, тому, нумерацію карбонового ланцюга розпочинають з того кінця, ближче до якого розташована гідроксильна група:



3-бутен-2-ол

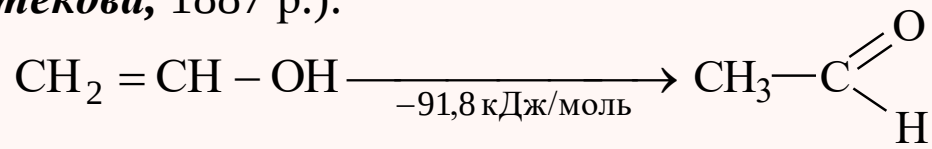
Номенклатура

Таблиця 10.1. Одноатомні ненасичені спирти

Сполука	Номенклатура IUPAC	
	Замісникова	Раціональна
	Етенол	Вініловий
	2-Пропен-1-ол	Аліловий (вінілметанол)
	2-Пропін-1-ол	Пропаргіловий (етинілметанол)
	3-Бутен-2-ол	Метилвінілметанол
	2-Метил-3-бутин-2-ол	Диметилацетиленілметанол

Номенклатура

Найпростішим представником етиленових спиртів є ***вініловий спирт*** або ***етенол*** – CH_2=CH–OH. Однак етиленові спирти не стійкі і у вільному стані звичайно не зустрічаються, оскільки ізомеризується в термодинамічно більш стійкий оцтовий альдегід (***правило О.П. Ельтекова,*** 1887 р.):



В умовах відсутності каталізаторів – мінеральних кислот або лугів – швидкість цього перетворення досить незначна.

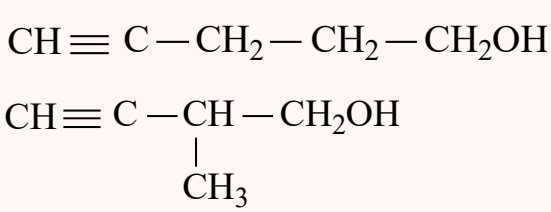
Найпростішим представником другої групи ненасичених спиртів є ***аліловий спирт (пропенол)*** – CH_2=CH–CH_2–OH.

Ненасичені одноатомні спирти найчастіше називають історичними назвами: вініловий, аліловий тощо. За Міжнародною номенклатурою ненасичені спирти називаються як похідні відповідного ненасиченого вуглеводню з додаванням закінчення ***–ол,*** причому місце приєднання гідроксилу позначається цифрою.

Ізомерія

Для ненасичених одноатомних спиртів характерні ***структурна ізомерія***, ***ізомерія положення кратного зв'язку*** і ***таутомерія (внутрішня перебудова молекули).***

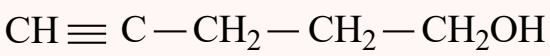
1. Структурна ізомерія:



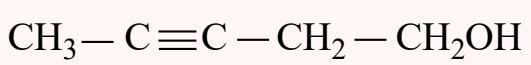
пентин-4-ол-1

2-метилбутин-3-ол-1

2. Ізомерія положення кратного зв'язку:

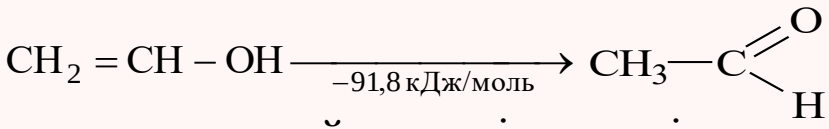


пентин- 4-ол-1



пентин-3-ол-1

3. Таутомерія:

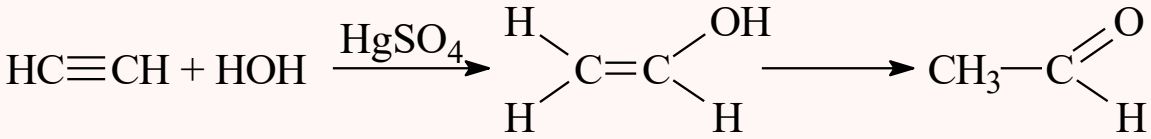


Вініловий спирт ізомеризується в оцтовий альдегід унаслідок кето-єнольной таутомерії ***за правилом О.Ельтекова - Е.Ерленмейера:*** *вінілові спирти з ОН-групою біля подвійного зв'язку нестійкі і швидко ізомеризуються у стійкі карбонільні сполуки.*

Способи утворення

Ненасичені одноатомні спирти переважно одержують синтетичними способами.

1. Приєднання води до молекул алкінів у присутності сульфатної кислоти і каталізатора меркурій сульфату (реакція М. Кучерова, 1887 р.). Для одержання вінілового спирту із ацетилену останній пропускають при нагріванні і в присутності каталізатора через воду – утворюється нестійкий вініловий спирт (період піврозпаду його молекули становить 30 хвилин), який миттєво таутомеризується в оцтовий альдегід:

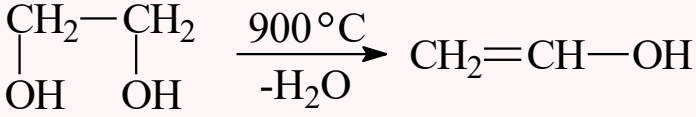


Ельтеков Олександр Павлович
(06.05.1846 – 19.07.1894 рр.)
український хімік-органік

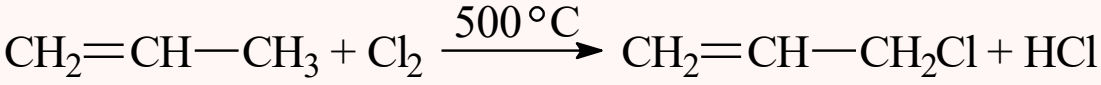
Закономірне ізомерне перетворення спиртової групи, сполученої з атомом Карбону подвійного зв’язку, на оксогрупу називається ***правилом Ельтекова.***

Способи утворення

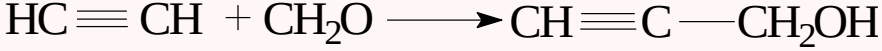
Існування вінілового спирту підтверджується спектрометрично при одержанні з етиленгліколю:



2. Синтез із ненасичених вуглеводнів за допомогою галогенопохідних. Наприклад, одержання алілового спирту з пропілену шляхом хлорування і подальшого лужного гідролізу алілхлориду:

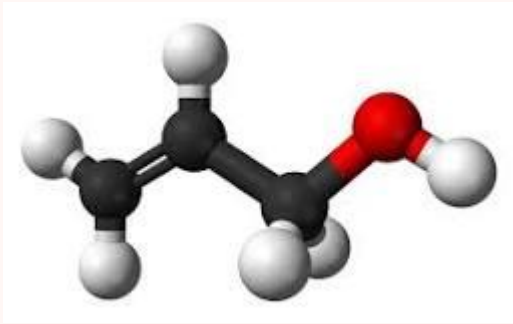


3. Пропаргіловий спирт отримують із ацетилену та формальдегіду в присутності каталізаторів, що містять ацетиленід міді:



Фізичні властивості

Низькомолекулярні спирти – рідини, вищі – тверді речовини, погано розчинні у воді, добре – в органічних розчинниках, густина менше одиниці, мають різкий запах.



Аліловий спирт – прозора безбарвна рідина з гірчичним запахом, густина менша ніж у води (0,854 г/мл). Аліловий спирт дуже токсичний при вдиханні, ковтуванні та контакті зі шкірою, при нагріванні до розкладання він виділяє їдкий дим і пари діють на центральну нервову систему, вражають печінку (гепатотоксичний), ГДК = 2 мг/м³ в робочій зоні.

Пари важчі за повітря. Слід зберігати не вище 15 °С (у холодильнику для хімікатів). Необмежено розчинний у воді при 20 °С. Змішується зі спиртом, хлороформом, ефіром, петролейним ефіром. При зберіганні протягом декількох років полімеризується і утворюється густий сироп (інсоль у воді, золь в хлороформі), який при обробці ефіром дає крихку резиноїдну масу. Стійкий в ультрафіолеті. Використовується як гербіцид.

Хімічні властивості

Ненасичені спирти відрізняються від насичених як за властивостями, так і за умовами існування. Ця відмінність зумовлена, насамперед, електронною взаємодією π-електронів подвійного зв'язку з гідроксильною групою і їх термодинамічною стійкістю.

Спирти одночасно мають властивості алкенів і спиртів. Подібно до алкенів вони здатні приєднувати водень, галогени, галогеноводні, вступати в реакції окиснення і полімеризації. Як і всі спирти, можуть утворювати алкоголяти, галогенопохідні вуглеводнів, прості та складні ефіри, альдегіди і кетони, карбонові кислоти:

$H_2C = CH–CH_2OH + Br_2 \rightarrow H_2CBr–CHBr–CH_2OH$	2,3-дибромпропанол-1
$H_2C = CH–CH_2OH + H_2 \rightarrow H_3C–CH_2–CH_2–OH$	пропанол-1
$H_2C = CH–CH_2OH + H_2O + O \rightarrow H_2COH–CHOH–CH_2OH$	гліцерин
$H_2C = CH–CH_2OH + HCl \rightarrow H_3C–CHCl–CH_2OH$	2-хлорпропанол-1
$H_2C = CH–CH_2OH + Na \rightarrow H_2C = CH–CH_2–ONa$	натрій алкоголят

Хімічні властивості

$H_2C = CH–CH_2OH + C_2H_5OH \rightarrow H_2C = CH–CH_2–O–C_2H_5$ етилаліловий етер

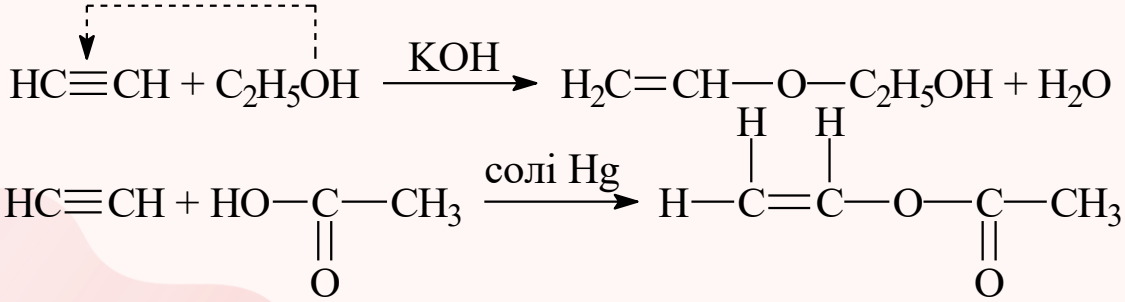
$H_2C = CH–CH_2OH + CH_3COOH \rightarrow H_2C = CH–CH_2–OOC–CH_3$ алілацетат

Ненасичені спирти, що містять потрійний зв'зок, мають властивості ацетилену і спирту:

$HC \equiv C – CH_2OH + Ag_2O \rightarrow Ag – C \equiv C – CH_2OH + H_2O$ ацетиленід 2-пропін-1-олу

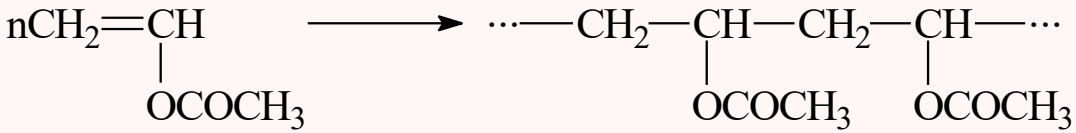
$HC \equiv C – CH_2OH + PCl_5 \rightarrow HC \equiv C – CH_2Cl + POCl_3 + HCl$ 3-хлорпропін-1

Вініловий спирт при взаємодії зі спиртами та карбоновими кислотами здатний утворювати стабільні прості і складні ефіри:



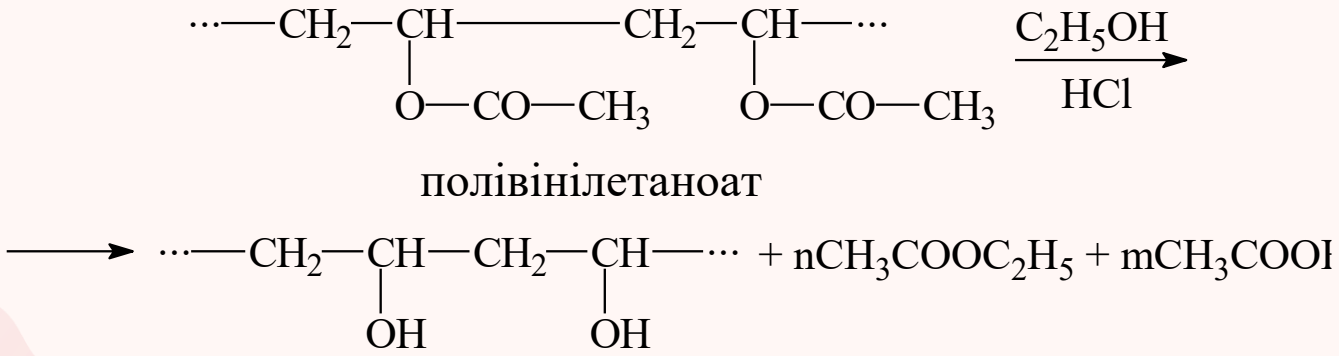
Окремі представники

Вінілацетат – мономер для синтезу полівінілацетату, цінної сировини для виготовлення фарб, лаків, одержання полівінілового спирту, клеїв, полімербетонів тощо:



вінілацетат — полівінілацетат

З полівінілацетату омиленням одержують полівініловий спирт похідну речовину для утворення синтетичних волокон (СВ), або вінілону, куралону, біолану тощо:

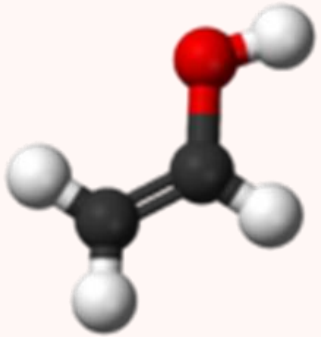


полівінілетаноат — полівініловий спирт

Окремі представники

Вініловий спирт $H_2C=CH–OH$ – у вільному стані не існує. Однак його полімер – полівініловий спирт, відомий. Це білий, розчинний у воді, порошок. На його основі отримують синтетичне волокно вінол і лікарські препарати.

Аліловий спирт $H_2C=CH–CH_2OH$ – безколірна рідина з їдучим запахом, кипить при 370,5 К, змішується з водою і органічними розчинниками у будь-яких співвідношеннях; є проміжним продуктом при синтезі гліцерину. Одержують його гідролізом алілхлориду при нагріванні з розчином лугу:

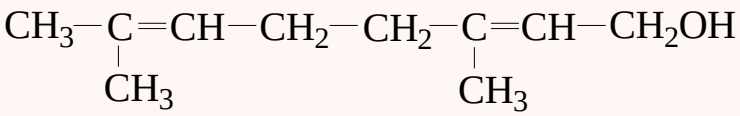


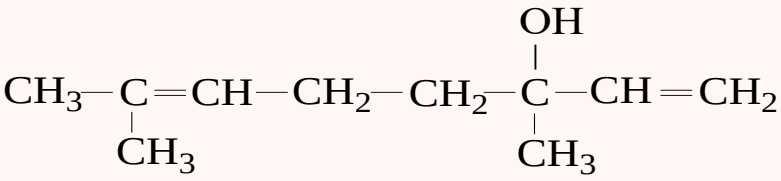
$$CH_2=CH-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow[1,4\ МПа]{150\,°C} CH_2=CH-CH_2OH + NaCl$$

Аліловий спирт має властивості як спиртів, так і ненасичених вуглеводнів. За місцем подвійного зв'язку приєднує водень, галогени, галогеноводні. Утворює алкоголяти, прості і складні ефіри. Гідроксил може бути заміщений галогеном. Він застосовується як вихідна речовина для одержання гліцерину, акролеїну, алілових простих і складних ефірів (деякі з них використовуються для одержання пластмас).

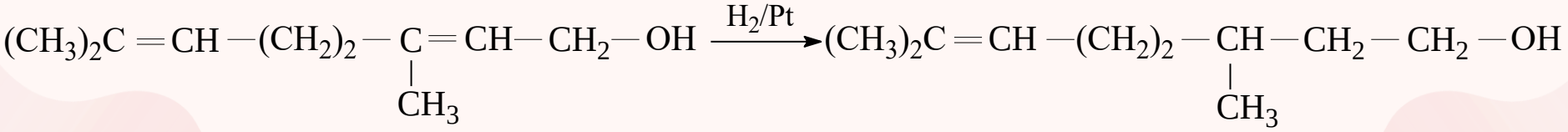
Окремі представники

Вищі ненасичені спирти. До вищих ненасичених спиртів у першу чергу необхідно додати два ізомерних спирти ***гераніол*** $C_{19}H_{17}OH$, або 3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол, який у вигляді естеру складає основну частину запашної трояндової олії, і ***ліналоол***, або 3,7-диметил-1,6-октадієн-3-ол, що входить до складу запашних олій (коріандрової, лавандової, помаранчевої):





Молекула гераніолу має Е-конфігурацію. Його Z-ізомер називається неролом і також входить до складу трояндової олії. При відновленні гераніолу утворюється цитронелол, який застосовується для парфумів.



Тестові завдання. Інтерактивні вправи

1. Загальна формула ненасичених спиртів:

A $C_nH_{2n+1}OH$;

B $C_nH_{2n-1}OH$;

C $C_nH_{2n}OH$;

D $C_nH_{2n-2}OH$.

2. Укажіть формулу ненасиченого спирту етенолу:

A $CH_3 – CH = OH$;

B $CH_2 = CH – OH$;

C $CH_2 = C = OH$;

D $CH = CH – OH$.

Тестові завдання

3. Етиленові спирти не стійкі та ізомеризується у:

A Етанол;

B Етен;

C Оцтовий альдегід;

D Оцтову кислоту.

4. Правило Ерленмейра: вінілові спирти з ОН-групою біля подвійного зв'язку нестійкі і швидко ізомеризуються в:

A Альдегіди;

B Кетони;

C Одноатомні насичені спирти;

D Карбонові кислоти.

Тестові завдання

5. Пропаргіловий спирт отримують із:

A Ацетилену і формальдегіду;

B Ацетилену і оцтового альдегіду;

C Етанолу і формальдегіду;

D Ацетилену і форміатної кослоти.

6. Аліловий спирт це:

A Тверда речовина, необмежено розчинна у воді;

B Рідина жовтого кольору, токсична, погано розчинна у воді;

C Прозора безбарвна рідина з гірчичним запахом, необмежено розчинна у воді, токсична;

D Безбарвна рідина без запаху, нетоксична, добре розчинна у воді.

Тестові завдання

7. З якою з перелічених речовин не реагують ненасичені спирти:

A Металічний натрій;

B Фенол;

C Оцтова кислота;

D Хлоридна ксилота.

8. Який з ненасичених спиртів вступає у реакцію «срібного дзеркала»:

A Вініловий;

B Аліловий;

C Пропаргіловий;

D Метилвінілметанол.

Тестові завдання

9. Полівініловий спирт це:

A Біла крупнокристалічна речовина, нерозчинна у воді, але розчинна в органічних розчинниках;

B Кристалічна речовина жовтого кольору, нерозчинна у воді;

C Білий, нерозчинний у воді порошок;

D Білий, розчинний у воді порошок.

10. Аліловий спирт одержують:

A З формальдегіду та натрій гідроксиду;

B Взаємодією алілхлориду з натрій гідроксидом;

C Гідролізом алілхлориду;

D Гідруванням алілхлориду.

Тема 11. Альдегіди і кетони

План

1. Будова альдегідів і кетонів
2. Класифікація і номенклатура
3. Види ізомерії
4. Способи утворення
5. Будова карбонільної групи
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Застосування. Фізіологічна дія
9. Окремі представники
10. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 146-167.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 361-392.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 220-244.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 276-298.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 276-295.

Будова альдегідів і кетонів

Сполуки, які мають карбонільний радикал $>C=O$, називаються ***карбонільними*** або ***оксосполуками***.

Альдегідами називають органічні сполуки, молекула яких має будову $R-C(=O)-H$

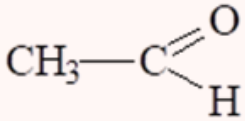
а ***кетонами*** відповідно $R-C(=O)-R$

Спільним для сполук обох класів є вміст карбонілу; різним те, що у альдегідів карбоніл зв'язаний з одним органічним радикалом, а у кетонів – обидві валентності карбонілу витрачені на зв'язок з двома органічними радикалами. Альдегіди та кетони дуже поширені в живій природі і їх похідні відіграють важливу роль в процесах життєдіяльності. Реакції альдегідів і кетонів дуже подібні, що дозволяє розглядати їх в загальному класі сполук. Загальна формула гомологічного ряду насичених аліфатичних альдегідів і кетонів однакова — $\mathbf{C_nH_{2n}O}$.

Класифікація

Альдегіди і кетони класифікують за наступними ознаками:

- ***за характером органічного радикалу, пов'язаного з карбонільною групою***

насичені  оцтовий альдегід; $CH_3CH_2 - CO - CH_2CH_3$ диетилкетон

ненасичені $CH_2{=}CH{-}CHO$ акролеїн; $CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2$ вінілметилкетон

ароматичні $C_6H_5{-}CHO$ бензальдегід; ***циклічні*** $HOC_6H_4{-}CHO$ саліциловий альдегід

- ***за кількістю карбонільних груп***

моноальдегіди чи кетони CH_3CH_2CHO пропіоновий альдегід; $CH_3 - CO - CH_3$ ацетон

діальдегіди чи кетони O=CH–CH=O діоксаль; $C_6H_5{-}CO{-}CO{-}C_6H_5$ дибензоїл

- кетони можуть мати два однакових або різних радикали, тому вони діляться на

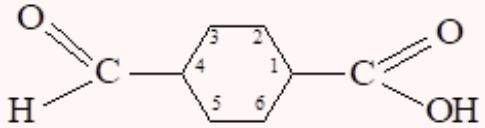
прості і ***змішані***

$CH_3CH_2CH_2{-}CO{-}CH_2CH_2CH_3$ дипропілкетон

$CH_3{-}CO{-}CH_2CH_3$ етилметилкетон

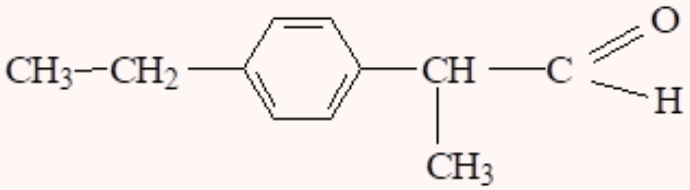
Номенклатура

Якщо в сполуці є інша група, яка має перевагу в переліку як головна група*, тоді альдегідну групу в ациклічних сполуках називають ***“форміл”*:**



4-формілциклогексанкарбонова кислота

Циклічні сполуки з альдегідною групою в боковому ланцюгу розглядають як заміщені аліфатичні альдегіди. Назву утворюють від назви аліфатичного альдегіду і радикала в якості префікса:

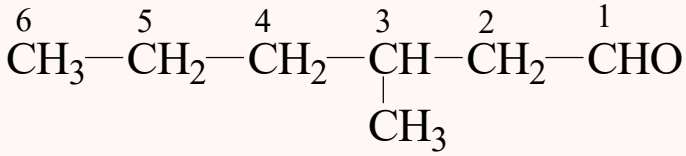


2-(4-етилфеніл)пропаналь

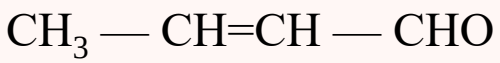
* ***Порядок старшинства функціональних груп:*** *карбонові кислоти –COOH; сульфонові кислоти –SO_3H; нітрили –C≡N; альдегіди –CHO; кетони =CO; спирти, феноли – OH; аміни – NH_2; прості ефіри –OR; галогеналкіли –Hal; нітросполуки –NO_2.*

Номенклатура

Аліфатичні альдегіди називають за найдовшим карбоновим ланцюгом, додаючи до назви аліфатичного вуглеводню закінчення ***-аль***. Наявність в сполуці двох альдегідних груп позначається закінченням ***-діаль***. Нумерацію ланцюга починають з атома Карбону, який належить альдегідній групі.

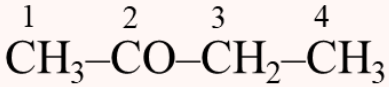


3-метилгексаналь

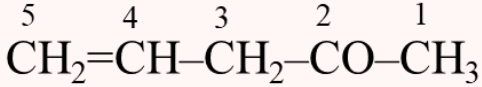


3-бутеналь або кротоновий альдегід

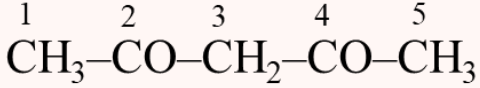
Назви аліфатичних і аліциклічних кетонів утворюють, додаючи закінчення ***-он*** або ***-діон*** до назви родоначального вуглеводню:



бутанон-2



пентен-4-он-2 або 4-пентенон-2

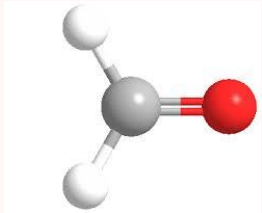


пентадіон-2,4

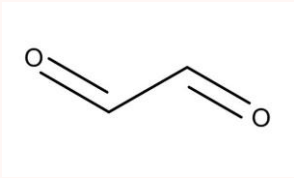
Номенклатура

Для альдегідів допускаються тривіальні назви, якщо відповідна кислота має тривіальну назву:

формальдегід (мурашиний альдегід)	$H - CHO$
ацетальдегід (оцтовий альдегід)	$CH_3 - CHO$
пропіоновий альдегід	$CH_3 - CH_2 - CHO$
масляний альдегід	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$
валеріановий альдегід	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO$
акролеін (акрилальдегід, пропеналь)	$CH_2 = CH - CHO$
кротональдегід	$CH_3 - CH = CH - CHO$
бензальдегід	$C_6H_5 - CHO$



Є винятки, наприклад, гліоксаль $O = CH - CH = O$.



Номенклатура

Для деяких кетонів допускаються тривіальні назви.

ацетон $CH_3 – CO – CH_3$ бензофенон $C_6H_5 – CO – C_6H_5$

діацетил $CH_3 – CO – CO – CH_3$ дибензоїл $C_6H_5 – CO – CO – C_6H_5$

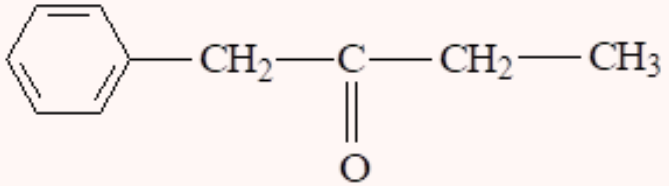
Кетони також називають за радикальним принципом:

$CH_3 – CO – CH_2CH_3$ – етилметилкетон

$CH_3 – CO – CH_3$ – диметилкетон (ацетон)

$C_6H_5 – CO – C_6H_5$ – дифенілкетон

Карбоциклічні кетони з кетонною групою в боковому ланцюгу називають за радикалами. Крім того, допускаються назви за аліфатичним кетоном або за циклічною структурою. В останньому випадку боковий ланцюг називається як залишок кислоти. Назва має закінчення ***-офенон, -онафтон*** (тільки для бензолу і нафталіну):

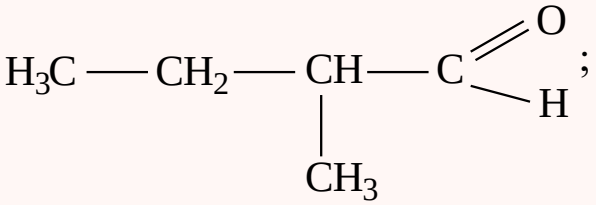


1-фенілбутанон-2

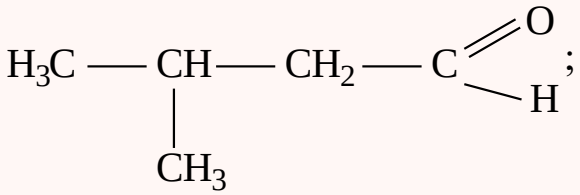
Види ізомерії

Для альдегідів характерна ***структурна ізомерія*** (карбонового скелету), а для кетонів — ***структурна ізомерія*** та ***ізомерія положення карбонільної групи***.

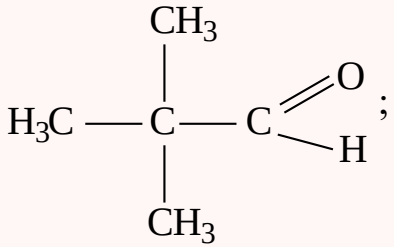
Наприклад, напишемо структурні формули ізомерних альдегідів і кетонів, що мають загальну формулу $C_5H_{10}O$.



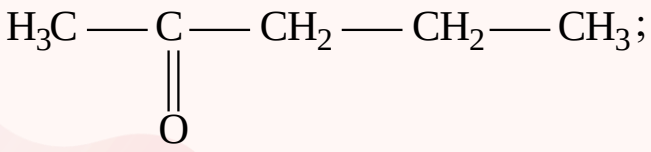
2-метилбутаналь



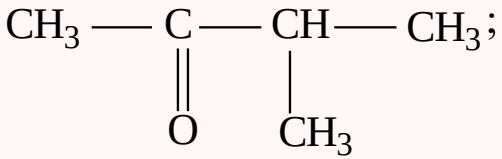
3-метилбутаналь



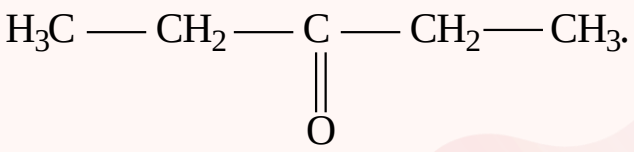
2,2-диметилпропаналь



пентанон-2



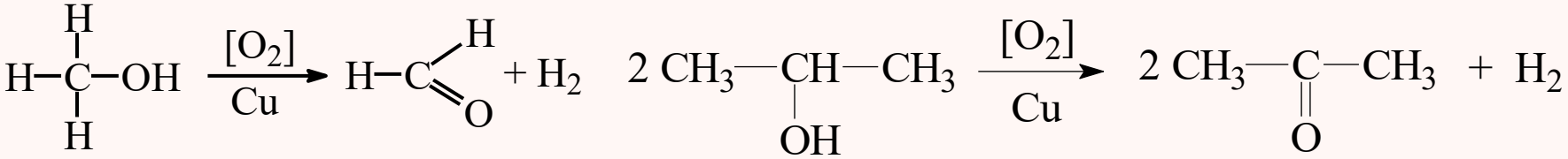
3-метилбутанон-2



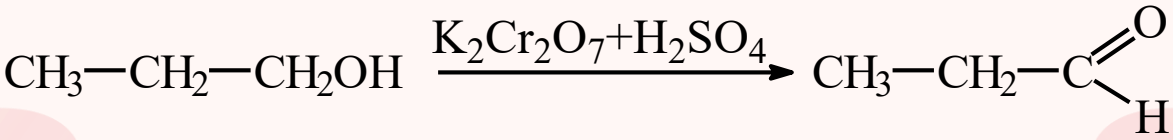
пентанон-3

Способи утворення

1. Каталітичне дегідрування спиртів. В газовій фазі відбувається шляхом відокремлення водню від молекули спирту в присутності каталізатора (мідна сітка). Частину водню спалюють киснем, спеціально пропускаючи повітря для підтримки необхідної температури 523 К. За цим методом в промисловості добувають мурашиний альдегід із метанолу і ацетон з пропанолу-2:



2. Окиснення спиртів. Альдегіди і кетони можуть бути отримані окисненням спиртів, причому при окисненні первинних спиртів утворюються альдегіди, а при окисненні вторинних – кетони. Окиснення може відбуватись в рідкій та газовій фазах. Під час окиснення в рідкій фазі широко використовують хромові кислоти, хромову суміш, а також водні та лужні розчини калій перманганату.



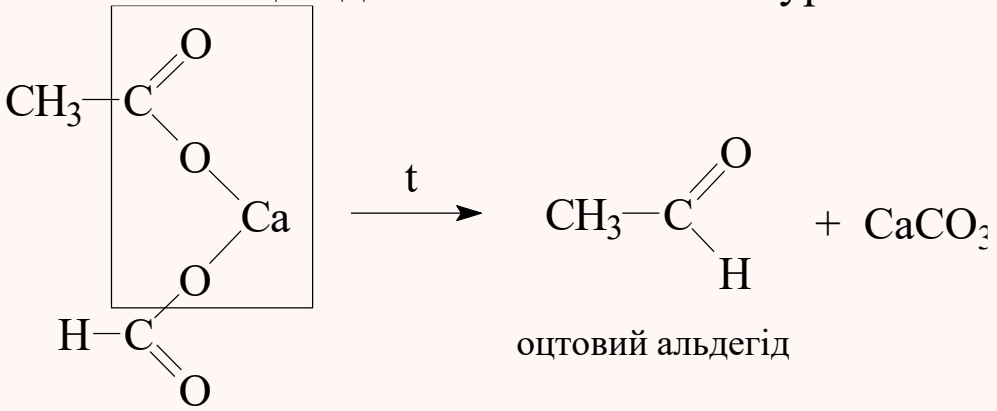
Способи утворення

3. Утворення із одноосновних карбонових кислот. Альдегіди можна отримати відновленням кислот:

$$CH_3 - COOH + H_2 \rightarrow CH_3 - CHO + H_2O$$

Частіше відновлюють не самі кислоти, а їх похідні, наприклад, хлорангідриди.

4. Піроліз (перегонка без доступу повітря) кальцієвих та марганцевих солей карбонових кислот (або суміші кислот). В залежності від будови солі можна отримати симетричні і несиметричні кетони. Якщо одна із солей – сіль мурашиної кислоти, тоді утворюються альдегіди.

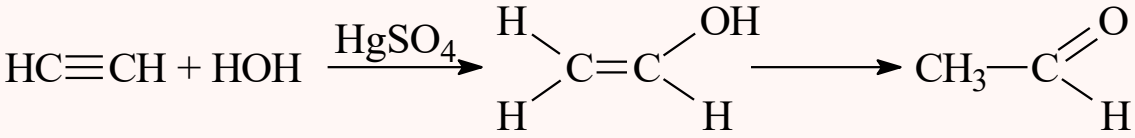


змішана кальцієва сіль мурашиної і оцтової кислот

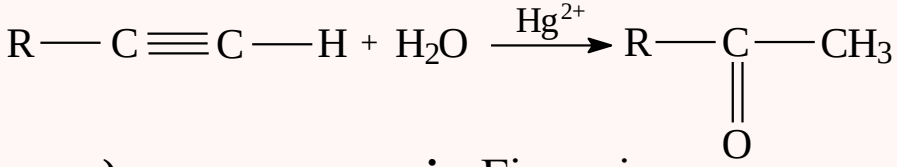
оцтовий альдегід

Способи утворення

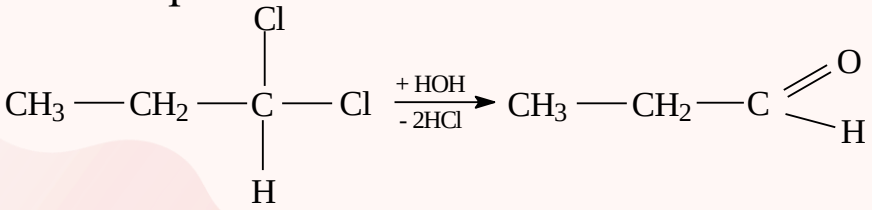
5. Гідратація ацетиленових вуглеводнів. Ацетилен і його гомологи при дії води в присутності каталізатора (сульфат ртуті) перетворюються в оксосполуки. При цьому лише ацетилен утворює альдегід (оцтовий альдегід) — реакція Кучерова:



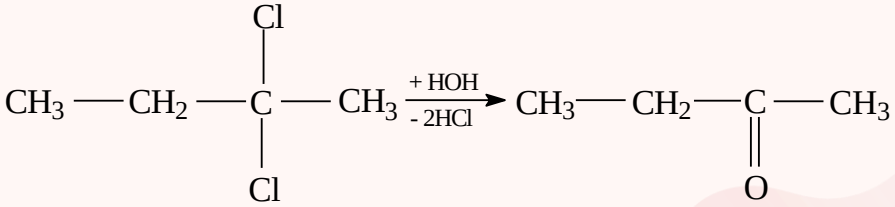
Гомологи ацетилену утворюють кетони приєднуючи воду за правилом Марковникова:



6. Гідроліз гемінальних дигалогеналканів. Гідроліз дигалогеналканів (в присутності лугів), у яких обидва атоми галогену стоять біля первинного Карбону, дає альдегід, а біля вторинного — кетон:



пропаналь



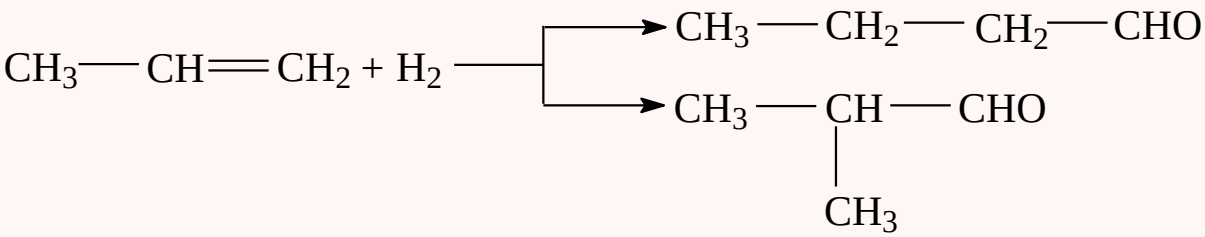
бутанон-2

Способи утворення

7. Взаємодія олефінів з карбон(II) оксидом і воднем (оксосинтез)

В присутності кобальтового каталізатора олефіни реагують в рідинній фазі при 150-250 ат і 373-473 К з карбон(II) оксидом і воднем. При цьому утворюються альдегіди, наприклад:

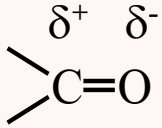
$$CH_2 = CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3–CH_2–CHO$$



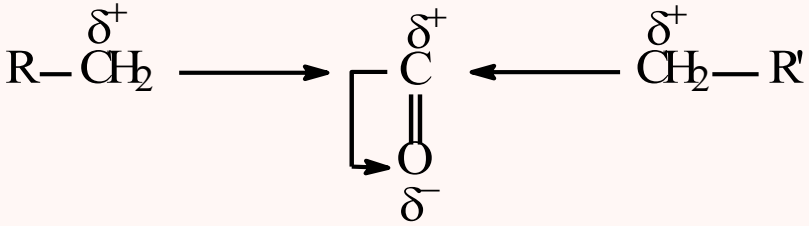
Фактично каталізатором цієї реакції є карбоніли кобальту, які утворюються при взаємодії кобальту з карбон оксидом і діють як гомогенний каталізатор. Одночасно проходить часткова гідратація альдегідів з утворенням первинних спиртів. Цей процес називається оксосинтезом і дозволяє у промисловому масштабі одержувати різні первинні спирти із ненасичених вуглеводнів.

Будова карбонільної групи

В молекулі будь-якого альдегіду чи кетону в зв'язку з великою електронегативністю атома Оксигену у порівнянні з атомом Карбону рухливі електрони π-зв'язку у групі:



зміщені в бік атома Оксигену. Це викликає появу надлишкової електронної густини на атомі Оксигену (δ^-) і відповідне зменшення електронної густини на карбонільному атомі Карбону (δ^+), що викликає в свою чергу, зміщення σ-електронів у сусідніх карбон-карбонових зв'язках.



Таким чином, альдегіди і кетони – полярні речовини з надлишковою електронною густиною на атомі Оксигену. Практично усі хімічні реакції оксосполук визначаються цим розподілом електронної густини в молекулі.

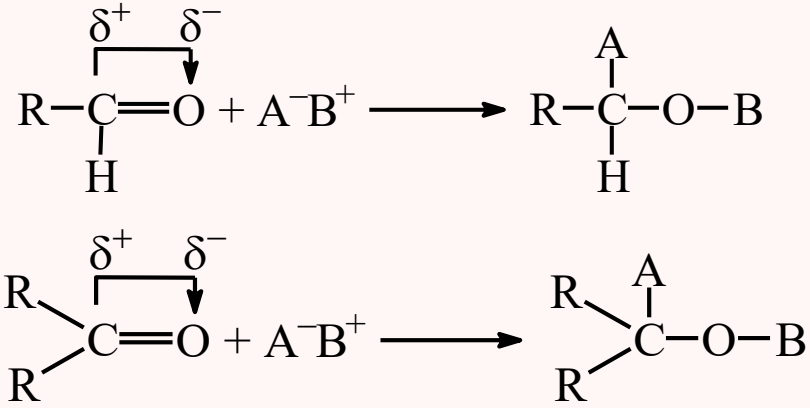
Фізичні властивості

В молекулах альдегідів і кетонів на відміну від спиртів немає рухливих атомів Гідрогену, їх молекули не асоційовані і температури кипіння значно нижчі, ніж у відповідних спиртів. В цілому температура кипіння кетонів трохи вища, ніж ізомерних їм альдегідів. Розгалуження ланцюга викликає закономірне зниження температури кипіння. Нижчі члени ряду: ацетон, формальдегід, оцтовий альдегід – розчинні у воді, вищі альдегіди і кетони добре розчиняються в більшості органічних розчинників (спиртах, ефірах і т. ін.).

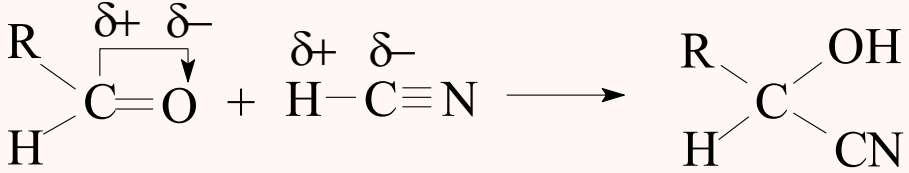
Найпростіший із альдегідів – мурашиний альдегід – газ, добре розчинний у воді; нижчі альдегіди – рідини; вищі – тверді речовини. Нижчі альдегіди мають різкий неприємний запах, а вищі – квітковий і навіть застосовуються в парфумерії.

Хімічні властивості

I. Реакції з розривом подвійного зв'язку карбонілу. Реакції схематично можна зобразити таким чином:

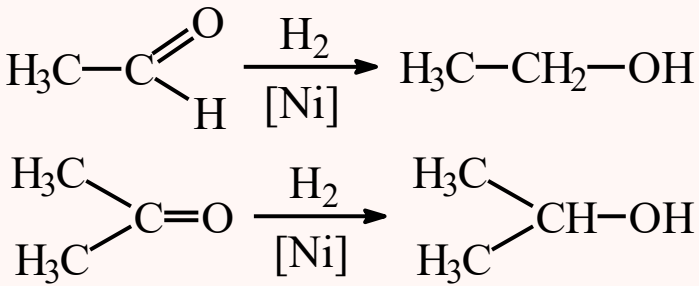


1.1. Взаємодія з ціанідною кислотою. Альдегіди і кетони приєднують ціанідну (синильну) кислоту в присутності лугів з утворенням ***оксинітрилів:***

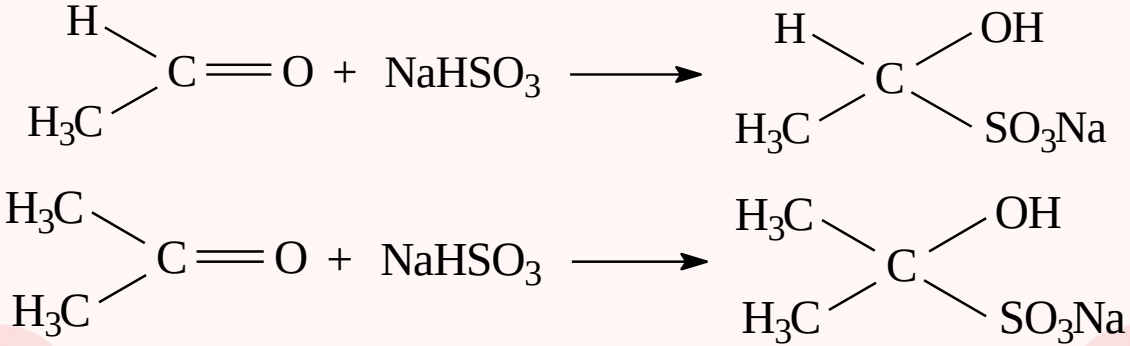


Хімічні властивості

1.2. Реакція гідрування. Альдегіди і кетони можуть приєднувати водень (відновлюватись) за подвійним зв'язком, альдегіди дають при цьому первинні спирти, кетони – вторинні:

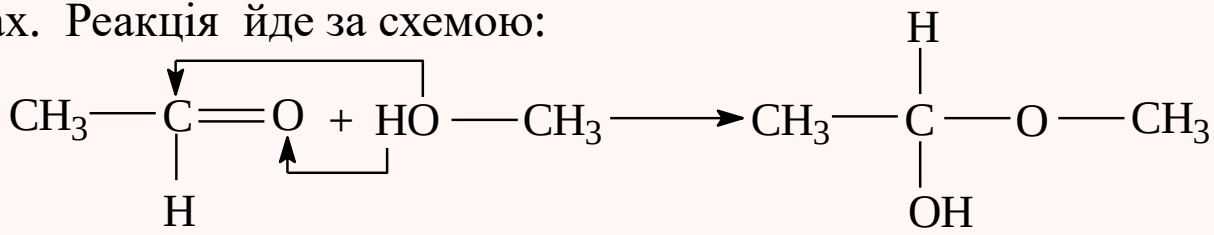


1.3. Взаємодія з натрій гідросульфітом. Реакцію проводять, збовтуючи альдегід або кетон з концентрованим розчином $NaHSO_3$:

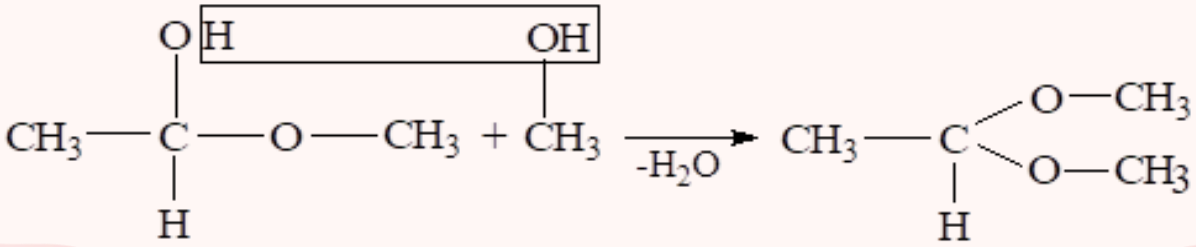


Хімічні властивості

1.4. Утворення ацеталів і напівацеталів. Реакція йде легко при обробці альдегідів безводними спиртами або фенолами, при нагріванні в присутності каталізаторів (слідів мінеральних кислот) і має дуже важливе значення в процесах біосинтезу складних вуглеводів та інших фізіологічно важливих речовин, а також в органічних синтетичних виробництвах. Реакція йде за схемою:



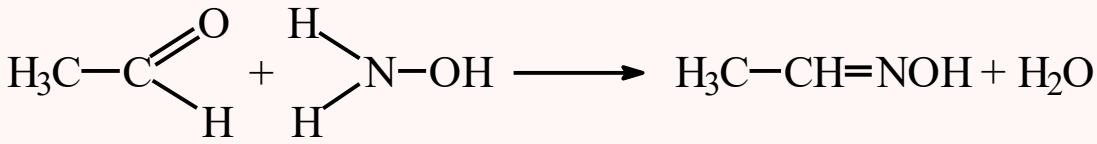
В подальшому напівацеталі взаємодіють з другою молекулою спирту за типом утворення простого ефіру, перетворюючись в ацеталь:



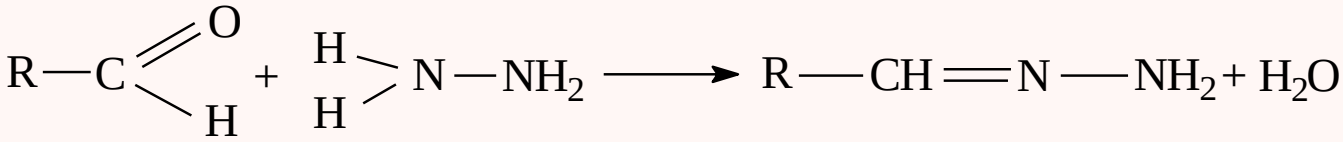
Хімічні властивості

II. Повне заміщення карбонільного Оксигену

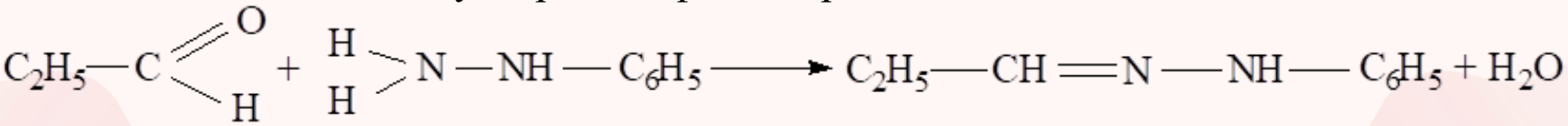
2.1. Утворення оксимів. З гідроксиламіном (NH_2-OH) альдегіди та кетони дають оксими:



2.2. Утворення гідразонів. При дії на альдегід і кетони гідразину (NH_2-NH_2) утворюють гідразони:

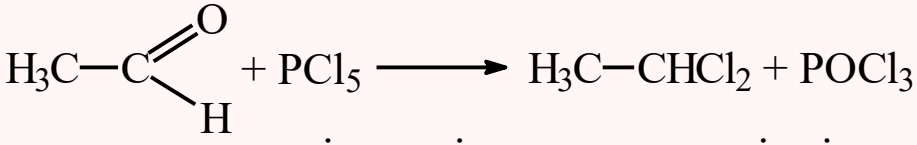


2.3. Утворення фенілгідразонів. Альдегіди і кетони при взаємодії з фенілгідразином або його похідними, утворюють фенілгідразони:

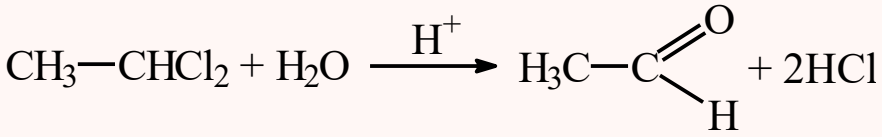


Хімічні властивості

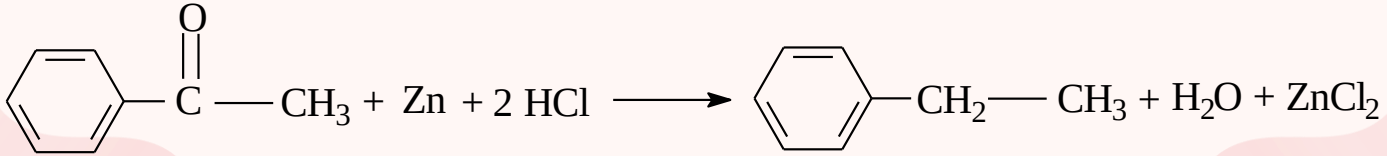
2.4. Взаємодія з галогенідами фосфору. При дії галогенідів фосфору атом Оксигену в молекулі альдегіду чи кетону заміщується двома атомами галогену:



Таким чином, утворюються гемінальні галогенопохідні вуглеводнів з двома атомами галогену біля одного атома Карбону. Такі дигалогенопохідні, реагуючи з водою в присутності кислот, здатні дати вихідні альдегіди чи кетони:

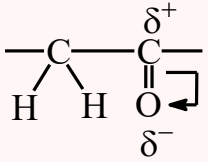


2.5. Реакція відновлення. До реакцій заміщення Оксигену відноситься і відновлення карбонільних сполук до вуглеводнів. Воно здійснюється або за Клеменсеном (головним чином для ароматичних кетонів) воднем в момент виділення:



Хімічні властивості

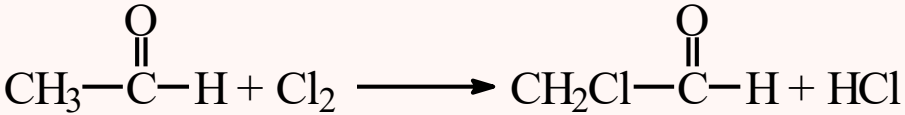
Поляризованість π-зв'язку карбонільної групи і наявність на атомі Карбону карбонільної групи частково позитивного заряду позначається на поведінці атомів Гідрогену сусідньої з карбонілом карбонової ланки (α-ланка) альдегідів і кетонів. Звичайно, що в системі:

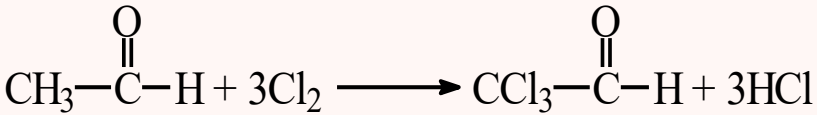


атоми Гідрогену під впливом сусіднього δ^+ заряду утримуються менш міцно, ніж в вуглеводнях, і легше вилучаються із молекули в вигляді протонів.

III. Реакції за участю атома Гідрогену в α-положенні до карбонільної групи

3.1. Реакція галогенування. Атом Гідрогену, що належить α-карбоновому атому (α-карбоновий атом – це атом Карбону, який розташований поряд із карбонільною групою):

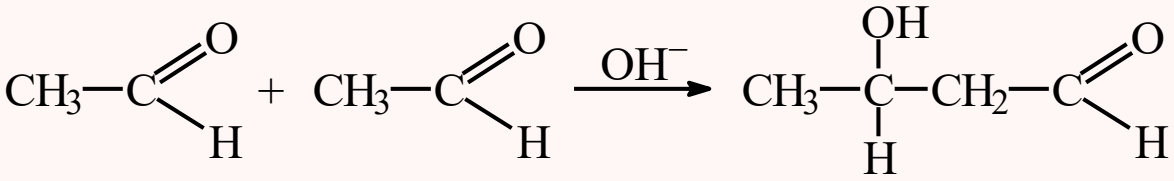




хлораль

Хімічні властивості альдегідів та кетонів

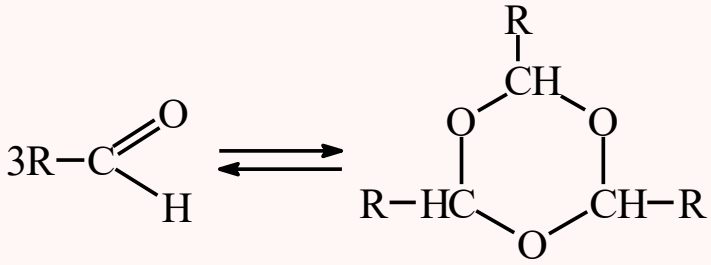
3.2. Реакція альдольної і кротонової конденсації. При конденсації оксозв'язків одночасно залучаються до реакції α-метилова група однієї молекули і оксогрупа другої молекули. Альдегіди вступають в ці реакції значно легше, ніж кетони – вже під впливом слабкого лугу або розбавленої кислоти. Першою фазою реакції є альдольна конденсація, яка проходить шляхом приєднання α-ланцюга однієї молекули до карбонільної групи другої молекули. При цьому із двох молекул ацетальдегіду одержують ***альдоль*** (альдегідоспирт)



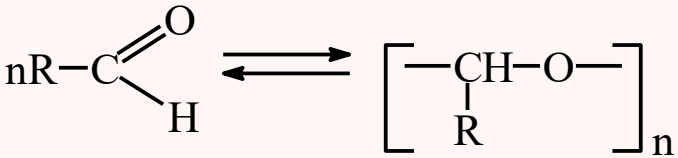
В більш жорстких умовах (при дії температури) від продуктів цієї реакції відщепляються вода і утворюється ненасичена оксисполука (із ацетальдегіду – кротоновий альдегід): CH_3-CH=CH-CHO

Хімічні властивості

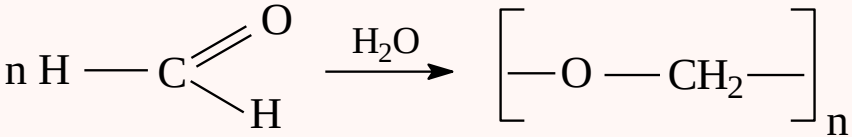
IV. Реакції полімеризації. Ці реакції характерні лише для альдегідів. Під впливом мінеральних кислот альдегіди здатні полімеризуватися з утворенням циклічних продуктів:



або лінійних полімерних сполук:



Мурашиний і оцтовий альдегіди здатні утворювати лінійні і циклічні речовини. При цьому мурашиний альдегід полімеризується переважно з утворенням лінійного полімерного продукту – ***параформу***:



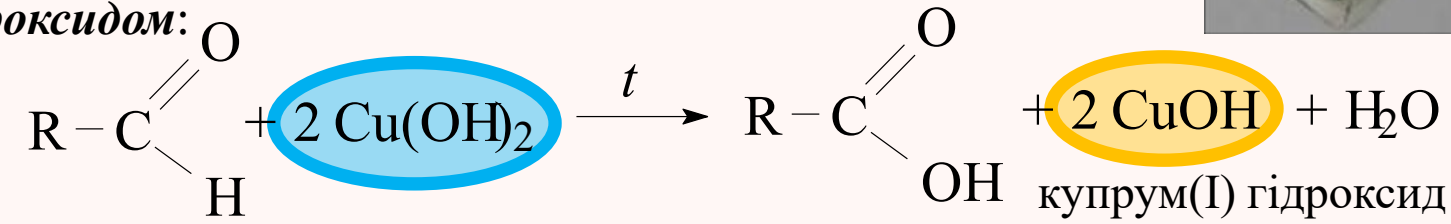
парафом

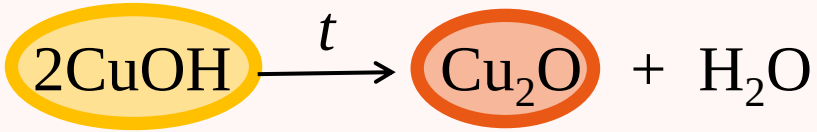
Хімічні властивості

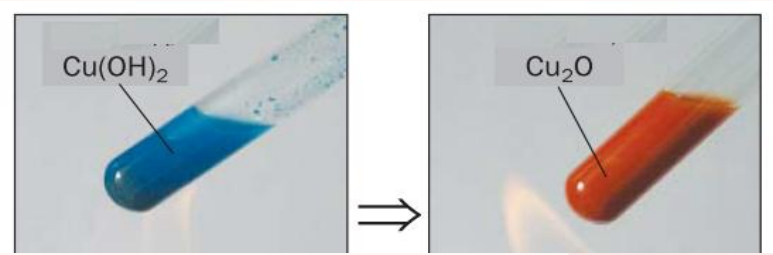
V. Якісні реакції на альдегіди

5.1. Окиснення альдегідів аміачним розчином оксиду срібла (реакція “срібного дзеркала”):

5.2. Реакція “мідного дзеркала” зі свіжоосадженим купрум (II) гідроксидом:







Застосування. Фізіологічна дія

метаналь

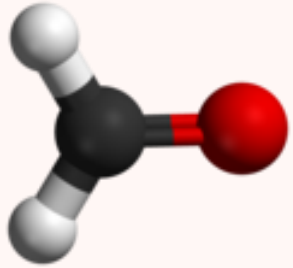
етаналь

Органічний розчинник, у побуті для розбавляння фарб, виведення плям, очищення різних поверхонь від органічних забруднень

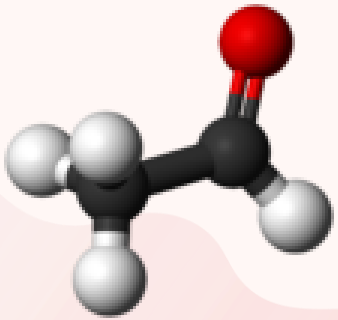
альдегіди, що мають приємний запах

Більшість альдегідів негативно впливають на нервову систему, подразнюють шкіру, спричиняють алергію. Метаналь і етаналь – канцерогенні речовини. Вони містяться у тютюновому димі, газових викидах двигунів внутрішнього згоряння. Метаналь може потрапляти в повітря з деяких видів деревостружкових плит.

Окремі представники



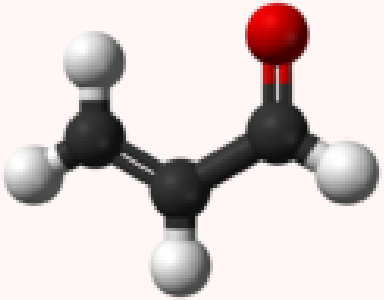
Метаналь (формальдегід, мурашиний альдегід) **H–CHO** – найпростіший альдегід газ з різким запахом. У промисловості його добувають окисненням метанолу або метану. Суміш 40 % формальдегіду, 52% води і 8 % метанолу називається формаліном. У водних розчинах формальдегід повністю гідратований. Із формальдегіду отримують уропін, який застосовують у виробництві пластмас, вибухових речовин, а також у медицині як протигрипозний препарат. Формальдегід використовується у виробництві фенолформальдегідних і карбамідних смол. З казеїном молока формальдегід утворює полімер – галаліт. Формалін широко застосовується для дезінфекції овоче- і зерносховищ, теплиць, парників, для протравлювання насіння тощо.

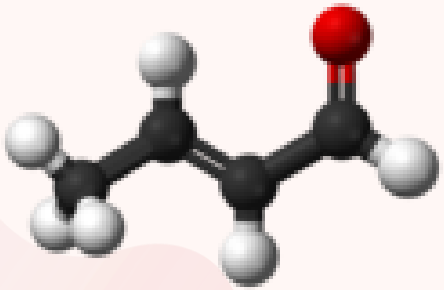


Етаналь, ацетальдегід **$H_3C–COH$** – безбарвна рідина із запахом прілих яблук, викликає задишку, головний біль. У промисловості його добувають з ацетилену або окисненням етилового спирту. Використовується для добування оцтової кислоти, хлоралю, етилового спирту, етилацетату та інших речовин. Також має велике значення в біології, тому що є одна з проміжних речовин у процесі спиртового бродіння.

Окремі представники

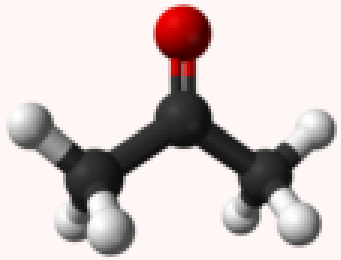
Акролеїн **$H_2C=CH-COH$** – найпростіший представник ряду ненасичених альдегідів, безбарвна рідина. Він має дуже гострий і неприємний запах. Його одержують із гліцеролу або окисненням пропілену. Незначні кількості акролеїну утворюються внаслідок нагрівання жирів і масел (“кухонний чад”). Вступає в реакції, характерні як для алкенів, так і для альдегідів. Застосовується у синтезі пластмас, гліцерину, амінокислоти метіоніну.





Кротоновий альдегід **$H_3C-CH=CH-COH$** – рідина, є подразнюючою речовиною, що входить до списку “особливо небезпечних речовин”, утворюється у результаті кротонової конденсації ацетальдегіду. Завдяки спряженню між подвійним зв’язком та електронами карбонільної групи, метильна група виявляє кислотні властивості і може вступати в альдольну конденсацію.

Окремі представники



Ацетон $H_3C–CO–CH_3$ – безбарвна, з характерним запахом рідина, добре розчиняється у воді. Утворюється за сухої перегонки деревини, дегідруванням ізопропілового спирту, окисненням пропілену ($PtCl_2$, $CuCl_2$) і кумольним методом. Ацетон є цінним промисловим розчинником і завдяки невеликій токсичності він отримав широке застосування у виробництві лаків, вибухових речовин, лікарських засобів. Є основою для синтезу великої кількості органічних сполук, широко застосовується як розчинник, є прекурсором, стосовно якого встановлюються заходи контролю. У разі цукрового діабету тваринних організмів ацетон є надлишковим продуктом обміну, який виділяється з сечею (ацетонурія) у значній кількості. Піролізом ацетону одержують дуже реакційно здатну речовину – кетен.

Кетен, етенон $H_2C=C=O$ – безбаврний газ з різким запахом. Він не вивляє властивостей кетонів і легко вступає в реакції приєднання. У промисловості з кетену одержують оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, етилацетат, дикетен та інші цінні речовини.

Тестові завдання

1. Альдегіди – це органічні сполуки, що містять функціональну групу:

A – COOH; **C** – CHO;

B – CH_2OH; **D** – OH.

2. Альдегіди добувають:

A окисненням первинних спиртів; **C** гідруванням алкенів;

B окисненням вторинних спиртів; **D** гідратацією алкенів.

3. Реакцію “срібного дзеркала” дає:

A оцтовий альдегід; **C** оцтова кислота;

B етанол; **D** метанол.

4. Метаналь – це:

A метиловий спирт; **C** мурашина кислота;

B оцтовий альдегід; **D** формальдегід.

5. Оцтовий альдегід взаємодіє з:

A оцтовою кислотою; **C** етанолом;

B етаном; **D** етиленом.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. При окисненні ізопропілового спирту отримують:

A пропаналь; **B** пропанову кислоту;

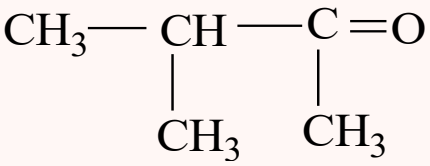
C пропанон; **D** пропанол.

7. При окисненні ізопропілового спирту отримують:

A пропаналь; **C** пропанову кислоту;

B пропанон; **D** пропанол.

8. Вкажіть вірну назву речовини



A 1,2-диметилпропанол; **C** 3-метилбутанон-2;

B 2,3-диметилпропаналь; **D** диізопропілкетон.

9. При дії на альдегіди ціанідної кислоти отримують:

A ціангідриди; **C** оксинітрили;

B нітрили; **D** ціаніди.

Тестові завдання

10. В результаті взаємодії альдегіду з гідроксиламіном утворюється:

A ацеталь; **B** оксим;

C гідразон; **D** фенілгідразон.

11. Ацетон отримують реакцією Кучерова із:

A пропану; **B** пропену;

C пропіну; **D** пропанолу-1.

12. Ізомером пентанону-2 є:

A бутаналь; **C** пентанол-2;

B метилізопропілкетон; **D** пентанол-1.

13. Пропаналь отримують гідролізом наступного гемінального дигалогенопохідного вуглеводню:

A 2,2-дихлорпропану; **C** 1,2-дихлорпропану;

B хлористого пропілу; **D** 1,1-дихлорпропану.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

14. Ацеталь – це продукт взаємодії альдегіду з:

A карбоновою кислотою; **C** фенолом;

B спиртом; **D** амінокислотою

15. В результаті хлорування пропаналю утвориться:

A 2-хлорпропаналь; **C** 2,2-дихлорпропан;

B 1,1-дихлорпропан; **D** 1-хлорпропаналь.

16. В результаті гідролізу 2,2-дибромпропану утворюється:

A пропаналь; **C** оцтовий альдегід;

B диметилкетон; **D** бутанон.

17. Встановіть сполуку, під час окиснення якої утворюється ацетон:

A гліцерол; **C** пропаналь;

B пропанол-1; **D** пропанол-2.

Тестові завдання

18. Вкажіть групу речовин, що містить лише ізомери:

A гексаналь, 2,3-диметилпентаналь, 3,3-диметилпропаналь;

B пентаналь, 2,3-диметилбутаналь, 3-метилбутаналь;

C 3,3-диметилбутаналь, 2,2-диметилбутаналь, пентаналь;

D 3,3-диметилпентаналь, 3-метилгексаналь, 2,2,3-триметилбутаналь.

19. Встановіть сполуку, при окисненні якої утворюється оцтова кислота:

A гліцерол;

B пропанол-1;

C пропаналь;

D етаналь.

20. Вкажіть вірну назву речовини $(CH_3)_3C—CO—CH—(CH_3)_2$:

A ізопропілізобутилкетон;

B 2,2,4-триметилпентанон-3;

C триметилізопропілкетон;

D пентаметилкетон.

Тема 12. Одноосновні насичені карбонові кислоти

План

1. Поняття про карбоксильну групу
2. Природні джерела карбонових кислот
3. Класифікація, номенклатура та ізомерія
4. Способи утворення
5. Фізичні властивості
6. Будова карбоксильної групи
7. Хімічні властивості
8. Поширення органічних кислот у природі
9. Окремі представники. Значення карбонових кислот
10. Тестові завдання. Інтерактивні вправи

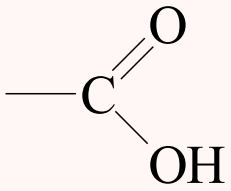
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-253.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 84-111.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В.М. , Лезенко Г.О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-158.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 307-321.

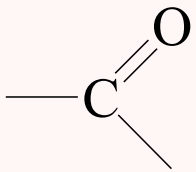
Поняття про карбоксильну групу

Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, молекули яких містять одну або кілька карбоксильних груп.

Назва ***карбоксильної*** групи походить від назв двох груп, що входять до її складу: ***карбонільної*** та ***гідроксильної***.



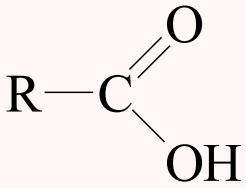
Карбоксильна група



Карбонільна група

Гідроксильна група

Загальна формула карбонових кислот з однією карбоксильною групою в молекулі:



або $R - COOH$

Класифікація карбонових кислот

Карбонові кислоти класифікують за наступними ознаками:

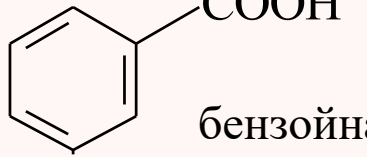
1. За основністю (кількістю карбоксильних груп -COOH). Розрізняють кислоти:

- одноосновні (монокарбонові) CH_3COOH оцтова кислота;
- двоосновні (дикарбонові): HOOC – COOH щавлева (оксалатна) кислота
  HOOC – CH_2 – COOH малонова кислота
- трьохосновні (трикарбонові) та багатоосновні (полікарбонові).

2. За природою органічного радикалу. Розрізняють кислоти:

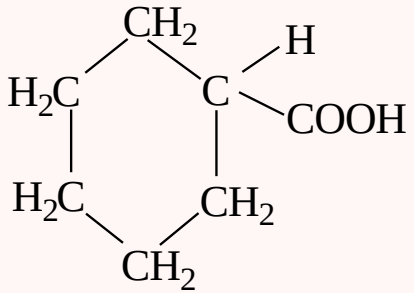
Карбонові кислоти – це клас органічних сполук, що містять у своєму складі вуглеводневий радикал і одну чи декілька карбоксильних груп – COOH.

- насичені $CH_3 – CH_2 – COOH$ – пропіонова кислота;
- ненасичені $CH_2= CH – COOH$ – акрилова кислота;
- ароматичні



бензойна кислота

- циклічні



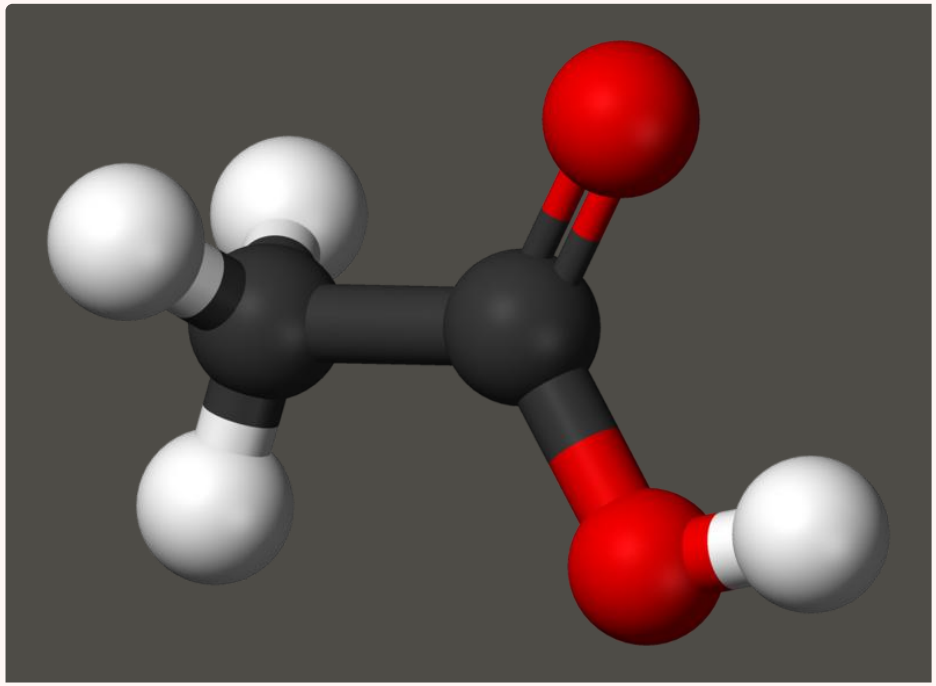
циклогексанкарбонова кислота

Природні джерела карбонових кислот

Бджолина отрута
Залози комах
Кропива
Гусениці шовкопряду
Сосновa хвоя

Мурашина кислота H-COOH

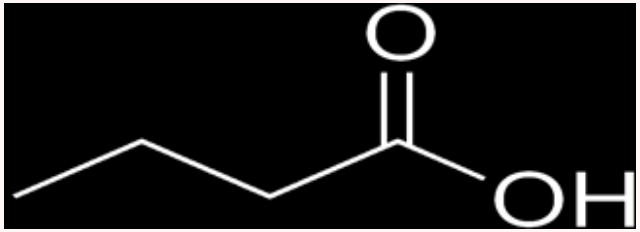
Природні джерела карбонових кислот



Деякі рослини
Сеча
Піт

Оцтова кислота CH_3-COOH

Природні джерела карбонових кислот



Згіркле вершкове масло

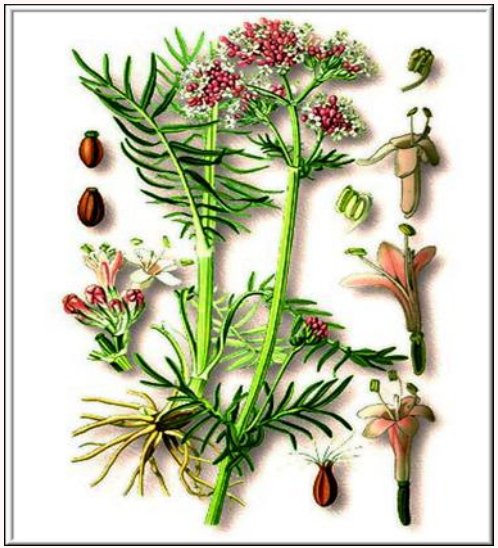
Молоко

Масляна кислота

CH_3-CH_2-CH_2-COOH

Природні джерела карбонових кислот

Корінь валеріани



Ізовалеріанова кислота

CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-COOH

Природні джерела карбонових кислот

Маслинова олія

Олеїнова кислота $C_{17}H_{33}COOH$

Природні джерела карбонових кислот

Щавель
Малина
Ревінь

Щавлева кислота **HOOC-COOH**

Природні джерела карбонових кислот

Бурштин
Буре вугілля

Бурштинова кислота

$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

Природні джерела карбонових кислот

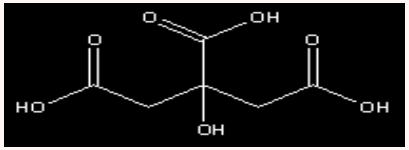
Кисле молоко,
Сир
Квашена капуста
Силос

Молочна кислота

CH_3-CH(OH)-COOH

Природні джерела карбонових кислот

Цитрусові



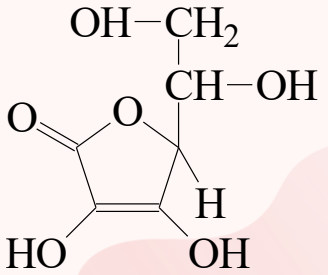
Лимонна кислота

$C_6H_8O_7$

Природні джерела карбонових кислот

Шипшина
Чорна смородина
Червоний перець

Аскорбінова кислота $C_6H_8O_6$



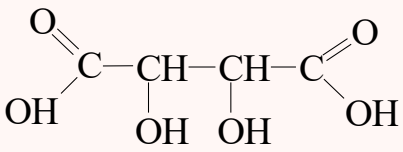
Природні джерела карбонових кислот

Яблука
Горобина
Виноград

Яблучна кислота

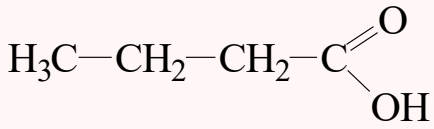
$HOOC\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}COOH$

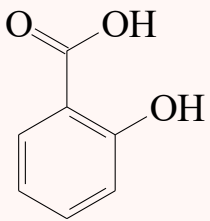
Природні джерела карбонових кислот



2,3-дигідроксибутандіова кислота (винна) кислота міститься у виноградному соці, вині, бананах, тамаринді, зумовлює кислий смак фруктів

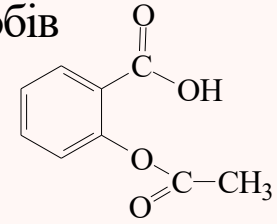
бутанова (масляна) кислота утворюється під час підгоряння вершкового масла. Важлива для підтримки кишкового гомеостазу





2-гідроксибензойна кислота (саліцилова) кислота міститься у корі верби, бобові, горіхах, зернових, мигдалі, каштанах і арахісі

ацетилсаліцилова кислота у чистому вигляді в природі не трапляється, її добули із саліцилової кислоти кори білої верби. Використовують під назвою “Аспірин” та у складі інших лікарських засобів



Номенклатура

В науковій і популярній літературі широко використовуються тривіальні назви кислот, дані їм частіше всього за природним джерелом, з якого вони вперше були виділені. Наприклад, мурашину кислоту вперше отримали із лісових мурах, а валеріанова кислота міститься у корені валеріани.

$H – COOH$ – мурашина
$CH_3 – COOH$ – оцтова
$CH_3CH_2 – COOH$ – пропіонова
$CH_3CH_2CH_2 – COOH$ – масляна
$CH_3CH_2CH_2CH_2 – COOH$ – валеріанова
$CH_3–CH=CH–COOH_2$ – бутенова кислота, кротонова кислота

Номенклатура похідних кислот

За Міжнародною номенклатурою IUPAC аліфатичні кислоти називають, додаючи до назви родоначального вуглеводню закінчення ***-ова*** (або ***-діова*** кислота). Нумерацію ланцюга проводять таким чином, щоб найменший номер надавався карбоксильній групі:

$HOOC – CH(CH_3) – CH_2 – COOH$ 2–метилбутандіова кислота

$CH_3 – CH(CH_3) – CH(CH_3) – COOH$ 2,3–диметилбутанова кислота

Галогенангідриди кислот називають, додаючи у вигляді префікса до назви радикала назву галогена:

CH_3COCl ацетил хлорид (хлорангідрид оцтової кислоти)

Складні ефіри (естери) називають, додаючи у вигляді префіксу назву спиртового радикала до назви кислоти, в якій закінчення -ова замінюється на ***-ат*** або ***-оат:***

$HCOOCH_3$ метилформіат; $CH_3COOC_2H_5$ етилацетат

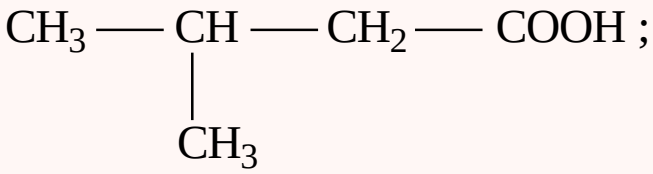
Солі кислот називають, додаючи до видозміненої назви радикала кислоти (в назві закінчення ***-іл*** замінюють на ***-ат***) назву катіона:

$CH_3–CH_2–COONa$ – пропіонат натрію; $H–COONH_4$ – форміат амонію

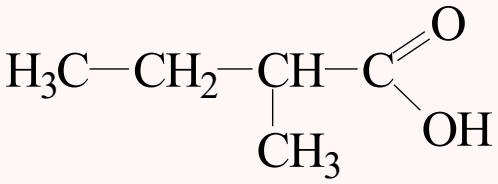
Види ізомерії

Для насичених одноосновних кислот характерна ***структурна ізомерія***.

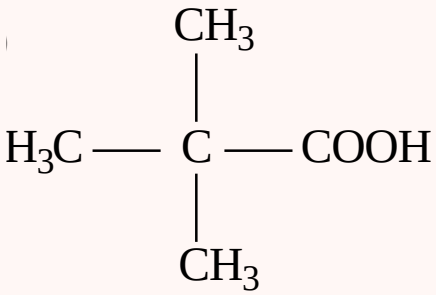
Прикладами ізомерів валеріанової кислоти $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ можуть бути:



3-метилбутанова кислота



2-метилбутанова кислота



2,2-диметилпропанова

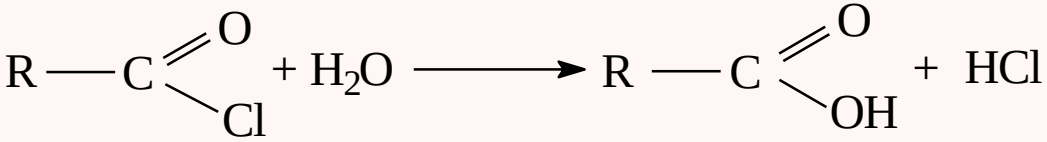
Способи утворення

1. Окиснення первинних спиртів, альдегідів та кетонів із руйнуванням вуглеводневого скелета. Первинні спирти легко окиснюються через стадію альдегіду в карбонові кислоти з тією ж кількістю атомів Карбону. Окиснення проводиться сильним окисником, таким, як хромова суміш ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$):

$$CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CHO \rightarrow CH_3CH_2COOH$$

пропіловий спирт — пропіоновий альдегід — пропіонова кислота

2. Гідроліз галогеноангідридів карбонових кислот

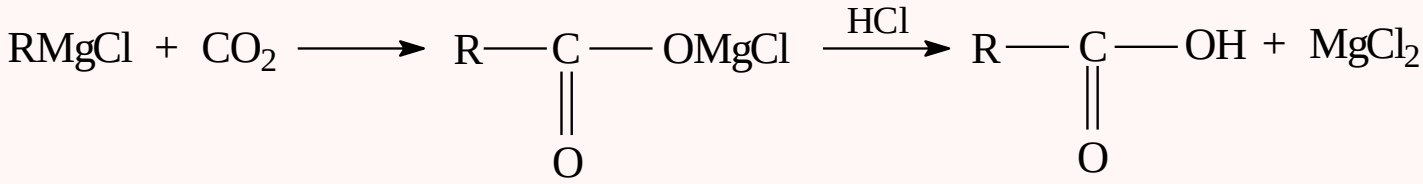


3. Гідроліз нітрилів. Нітрили легко добувають алкілуванням солей ціанідної кислоти:

$$CH_3–Cl + Na–C\equiv N \rightarrow CH_3– C\equiv N + NaCl;$$
$$CH_3–C\equiv N + 2H_2O \rightarrow CH_3–COOH + NH_3$$

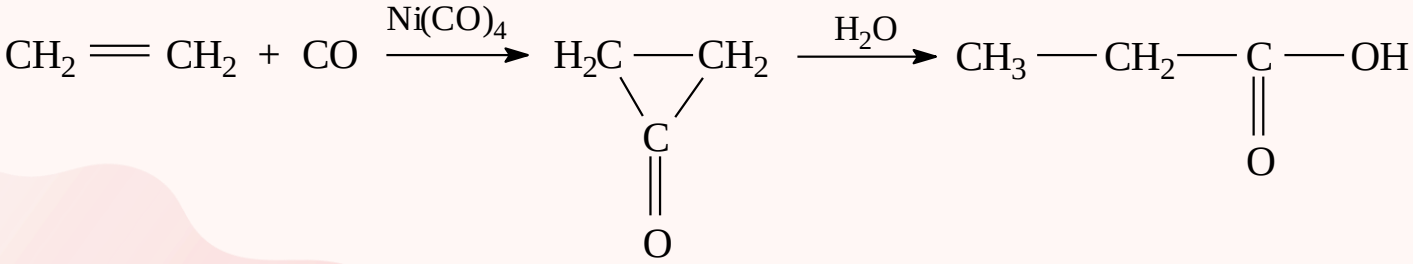
Способи утворення

4. Металоорганічний синтез (за участю реактивів Гриньяра)



В.Ю. Реппе (29.07.1892 – 26 .07 1969 рр.) німецький хімік

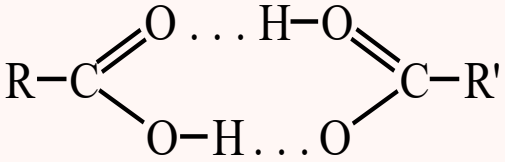
5. Синтез Реппе. Важливе промислове значення має синтез кислот (починаючи з пропіонової) дією на олефіни карбон (II) оксиду та води в присутності нікель карбонілу як каталізатора (***синтез В. Реппе***):



Фізичні властивості

Одноосновні насичені карбонові кислоти мають загальну формулу $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$.

Нижчі члени ряду жирних кислот являють собою при звичайній температурі рухомі рідини з гострим кислотним запахом, здатні кристалізуватись при охолодженні. З водою вони змішуються в усіх відношеннях. Розчинність у воді й високі температури кипіння кислот зумовлені утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків. У твердому та рідкому стані карбонові кислоти існують в основному у вигляді циклічних димерів за рахунок утворення міжмолекулярного водневого зв'язку:



Зі збільшенням молекулярної маси розчинність кислот у воді зменшується. Починаючи з масляної (також і ізомасляної) кислоти, це – обмежено розчинні у воді маслянисті рідини з неприємним запахом. Вищі кислоти – речовини, розчинні у спирті та ефірі.

Карбонові кислоти у більшості випадків у водному розчині дисоціюють лише в незначній мірі і є слабкими кислотами:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

Фізичні властивості

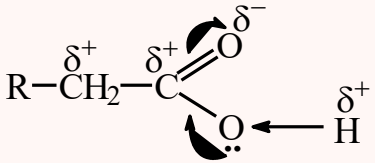
Густина нижчих членів ряду більше одиниці; з підвищенням молекулярної маси густина зменшується (табл. 12.1). Нижчі кислоти легко переганяються як самі, так і разом з водяною парою і тому мають назву летких жирних кислот.

Таблиця 12.1. Фізичні властивості карбонових кислот

Кислота	Формула	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	d_4^{20}
Мурашина	HCOOH	281	374	1,2206
Оцтова	CH_3COOH	790	391	1,0484
Пропіонова	C_2H_5COOH	251	414	0,9926
Масляна	C_3H_7COOH	265	438	0,9581
Ізомасляна	$(CH_3)_2CHCOOH$	226	427	0,9482
Валеріанова	$CH_3(CH_2)_3COOH$	214	460	0,9420
Капронова	$CH_3(CH_2)_4COOH$	271	478	0,9291

Будова карбоксильної групи

Карбоксильна група містить у собі дві функціональні групи – карбонільну і гідроксильну, що взаємно впливають одна на одну:



У карбонільній частині: в результаті зсуву електронної густини подвійного зв’язку до Оксигену атом Карбону набуває надлишкового позитивного заряду.

У гідроксильній частині електрони атома Оксигену гідроксильної групи (неподілені електрони і електрони зв’язку С–О) зміщуються до атома Карбону, а внаслідок зниження електронної густини на атомі Оксигену до нього зміщуються електрони зв’язку О–Н.

Атом Гідрогену у зв’язку із цим легше відщеплюється у вигляді протона, що обумовлює кислотні властивості речовини:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

Хімічні властивості

1. Утворення солей. Маючи кислий характер (виявляється індикаторами), карбонові кислоти легко утворюють солі дією на них гідроксидів або карбонатів металів чи дією амоніаку та амінів:

$$CH_3 - COOH + NaOH \rightarrow CH_3 - COONa + H_2O$$

$$CH_3 - CH_2 - COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - COONa + H_2CO_3$$

$$2HCOOH + Mg \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2\uparrow$$

$$CH_3 - COOH + NH_3 \rightarrow CH_3 - COONH_4$$

2. Реакція етерифікації. Зі спиртами карбонові кислоти дають складні ефіри (***естери***):

$$CH_3 - COOH + C_2H_5OH \underset{}{\overset{[H^+]}{\rightleftharpoons}} CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$$

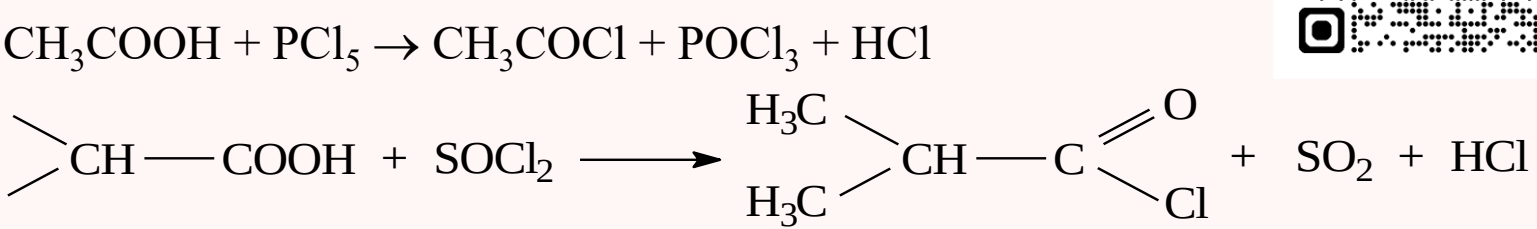
етилацетат

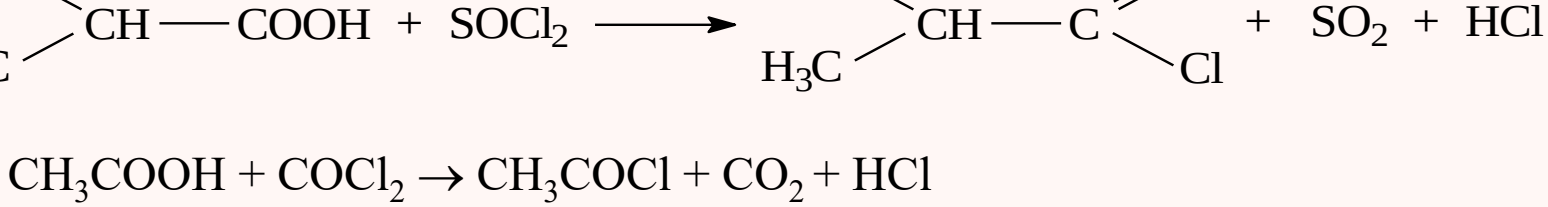
Реакція зворотна, і вода у кислому середовищі легко гідролізує ефіри. Тому воду, що утворюється в процесі реакції, необхідно видаляти.

Хімічні властивості

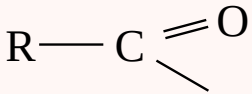
3. Дія галогенуючих агентів:

ацетил хлорид
(хлористий ацетил)





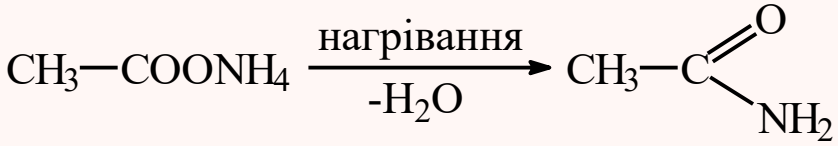
Галогенангідриди кислот – активні ацилюючі реагенти



радикал – ацил (залишок кислоти)

Хімічні властивості

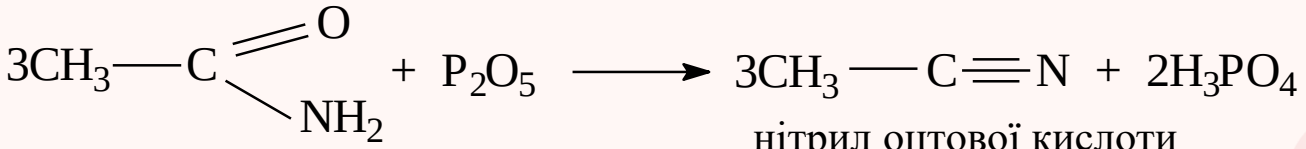
4. Утворення амідів. При нагріванні амонійних солей карбонових кислот та галогеноангідридів кислот з розчином амоніаку утворюються аміди:



$$CH_3COCl + 2NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

Аміди – похідні карбонових кислот, які утворюються при заміщенні гідроксилу, що входить до складу карбоксильної групи, на аміногрупу $–NH_2$.

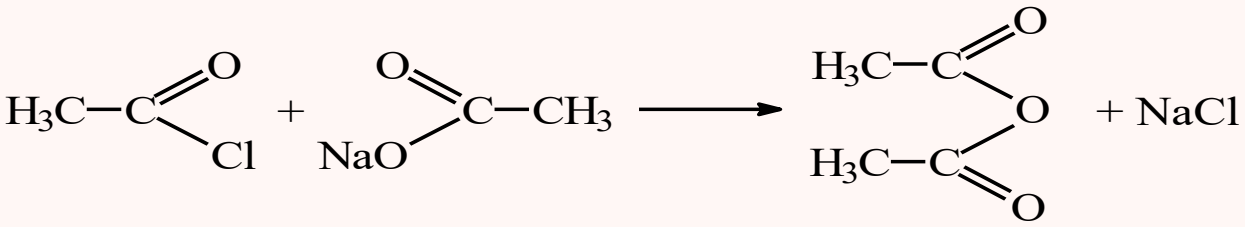
5. Утворення нітрилів. Нітрил карбонової кислоти – це продукт заміщення гідроксильної групи карбонової кислоти на функціональну ціано-групу -C≡N, у якій атоми Карбону і Нітрогену пов’язані потрійним зв’язком:



нітрил оцтової кислоти
(ацетонітрил)

Хімічні властивості

6. Утворення ангідридів кислот. При нагріванні суміші галогенангідриду кислоти та її безводної солі утворюються ангідриди кислот:



7. Гідроліз солей лужних металів

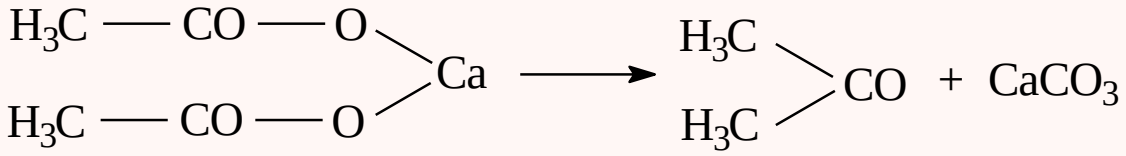
$$H_3C - COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

8. Реакції відновлення. Карбоновим кислотам властиві реакції, які не характерні для мінеральних кислот. Зокрема, вони взаємодіють з воднем при нагріванні в присутності каталізаторів, утворюючи спирти:

$$CH_3COOH + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

Хімічні властивості

9. Піроліз (суха перегонка) солей карбонових кислот. Суха перегонка кальцієвих та барієвих солей карбонових кислот (крім мурашиної кислоти) призводить до утворення кетонів:



кальцій ацетат — диметилкетон

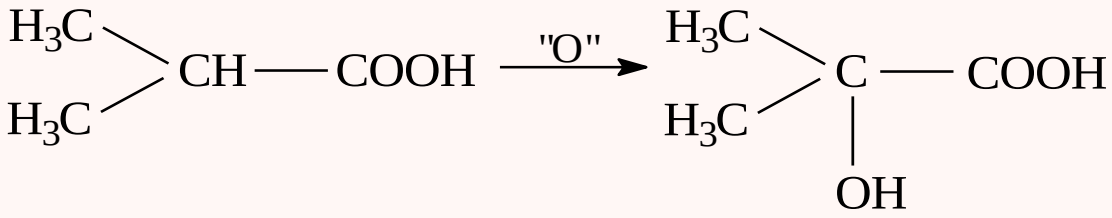
Якщо в реакції приймає участь змішана сіль двох різних кислот, що містить у своєму складі радикал мурашиної кислоти, тоді в продуктах реакції утвориться не кетон, а альдегід.

10. Галогенування кислот. Атоми Гідрогену карбонових радикалів в кислотах за реакційною здатністю подібні до атомів Гідрогену в алканах. Виняток складають атоми Гідрогену, розміщені біля α-карбонового атома. Наприклад, при дії хлору чи брому на карбонові кислоти або на їх хлорангідриди проходить заміщення саме α-атомів Гідрогену: $CH_3–CH_2–COOH + Br_2 \rightarrow CH_3–CHBr–COOH + HBr$

α-бромпропіонова кислота

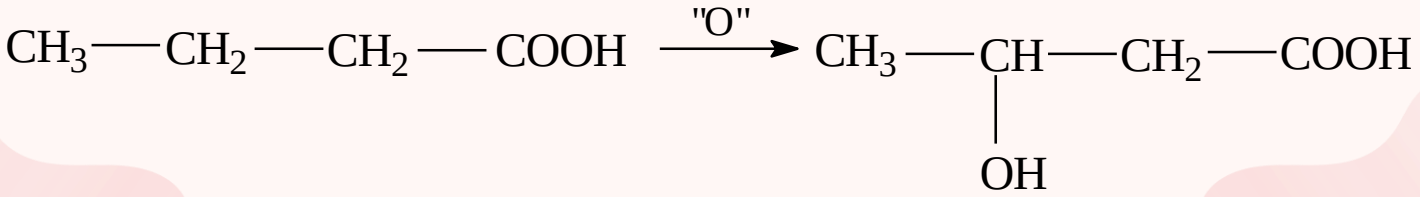
Хімічні властивості

10. Дія окисників. Одноосновні карбонові кислоти, як правило, стійкі до дії окисників. Легко окиснюються тільки мурашина кислота (до CO_2 і H_2O) і кислоти з третинним атомом Карбону в α-положенні. При окисненні останніх утворюються α-оксикислоти:



α-оксиізомасляна кислота

В тваринних організмах одноосновні карбонові кислоти також здатні окиснюватись, причому атом Оксигену направляється завжди в β-положення. Так, наприклад, в організмі хворих діабетом масляна кислота переходить в β-оксимасляну кислоту:



Значення карбонових кислот

Органічні кислоти життєво необхідні організму людини, тому важливо, щоб вони надходили до нього з продуктами харчування. Окрім свіжих овочів і фруктів, це можуть бути консервовані соки, компоти, квашена капуста, кисломолочні продукти (йогурт, кефір), оцет тощо.

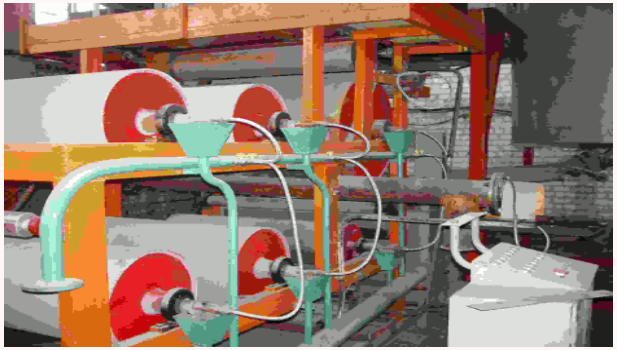
Кислу реакцію мають отрути бджоли, медузи, оси. Це варто пам'ятати, і якщо вжалять оса чи бджола, то місце укусу слід змочити розчином соди, щоб нейтралізувати кислотне середовище.

Окремі представники

Мурашина кислота має сильні бактерицидні властивості, тому її водні розчини використовують як харчовий консервант, а пари – для дезінфекції бродильних чанів та бджолиних вуликів. Слабкий спиртовий розчин кислоти(мурашиний спирт) використовують в медицині для розтирань.

Мурашина (метанова, форміатна) кислота HCOOH

Окремі представники



Мурашина кислота застосовується у шкіряній (дублення шкір) та текстильній промисловостях (як протрава при фарбуванні), виробництві деяких полімерів, органічному

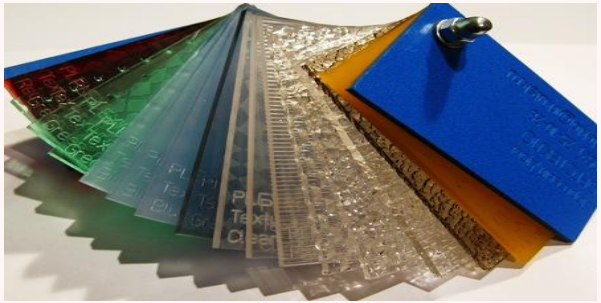
Мурашина (метанова, форміатна) кислота HCOOH

Окремі представники

Оцтову кислоту використовують в харчовій промисловості (як консервант і як приправу до їжі, харчова добавка Е260), для позбавлення від накипу. У сільському господарстві, як консервант, що дозволяє зберігати високу поживність кормів і запобігати гнилісним процесам. Оцтова кислота утворюється в живих організмах у процесі вуглеводного обміну в процесі біохімічної реакції, зокрема у циклі Кребса, утилізації алкоголю.

Оцтова (етанова, ацетатна) кислота CH_3-COOH

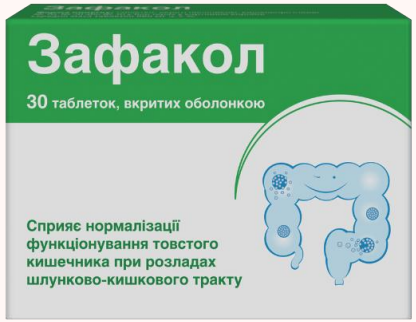
Окремі представники



Оцтова кислота застосовується для одержання барвників, ґрунтівних покриттів та фарб, полімерів, похідних целюлози та вінілацетату, лікарських препаратів (ацетилсаліцилової кислоти), ацетатного шовку, фотоплівки.

Оцтова (етанова, ацетатна) кислота CH_3-COOH

Окремі представники



Масляна та ізомасляна кислоти входить до складу лакових пластифікаторів, лакофарбових матеріалів, емульгаторів. У фармацевтиці із застосуванням речовини отримують різні лікарські засоби, діагностичні системи, в терапії патологій шлунково-кишкового тракту гострого і хронічного характеру. В сільському господарству використовується для отримання ефективні кормові добавки для птахівництва, тваринництва, рибництва.

Масляна (бутанова) CH_3-CH_2-CH_2-COOH і ізомасляна (2-метилпропанова) $(CH_3)_2$-CH-COOH кислоти

Окремі представники

Пальмітинова і стеаринова кислоти використовуються для виготовлення свічок. Входять до складу ліпідів, насамперед тваринного походження. Розчинні солі цих кислот застосовуються для виробництва мила.

Пальмітинова($C_{15}H_{31}$-COOH) і стеаринова($C_{17}H_{35}$-COOH) кислоти

Окремі представники

Олеїнова кислота застосовується для виробництва мила, лаків, емалей, оліф і фарб.

Олеїнова кислота $C_{17}H_{33}$-COOH

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Продуктом взаємодії мурашиної кислоти і етанолу є естер:

A етилацетат;
C метилформіат;
B етилформіат;
D метилпропіонат.

2. До класу двоосновних насичених карбонових кислот належить:

A оцтова кислота;
C оксалатна кислота;
B форміатна кислота;
D метакрилова кислота.

3. При дії брому на пропіонову кислоту утворюється:

A бромистий пропіл;
C 2-бромпропіонова кислота;
B бромангідрид пропіонової кислоти;
D 3-бромпропіонова кислота.

4. Карбонова кислота, що має склад $C_5H_{10}O_2$, має кількість ізомерів:

A 1;
C 2;
B 4;
D 3.

5. В результаті процесу піролізу кальцієвої солі оцтової кислоти утворюється:

A оцтовий альдегід;
C формальдегід;
B ацетон;
D диетилкетон.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. Аміди карбонових кислот утворюються при нагріванні:

A амонійних солей карбонових кислот;
B ангідридів кислот;
C галогеноангідридів кислот;
D лужних солей карбонових кислот.

7. Яка з наведених кислот дає реакцію “срібного дзеркала” ?

A CH_3CH_2COOH;
B CH_3COOH;
C C_6H_5COOH;
D $HCOOH$.

8. Окисненням ізомасляної кислоти можна утворити:

A оксиізомасляну кислоту;
B оксоізомасляну кислоту;
C спирт;
D альдегід.

9. Продуктом металоорганічного синтезу хлористого метилмагнію є кислота:

A мурашина;
B оцтова;
C пропіонова;
D акрилова.

10. При дії п’ятихлористого фосфору на оцтову кислоту утворюється сполука:

A CH_3CHCl_2;
B CH_3COCl;
C CH_3COCl_2;
D CH_3COOCl.

Тема 13. Галогенозаміщені карбонові кислоти

План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Ізомерія
4. Номенклатура
5. Способи утворення
6. Фізичні властивості
7. Хімічні властивості
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 200-204.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 451-455.

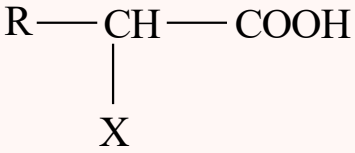
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 299-301.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 399-402.

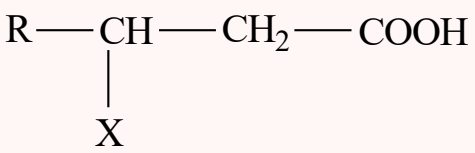
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 333-335.

Теоретичні основи. Класифікація

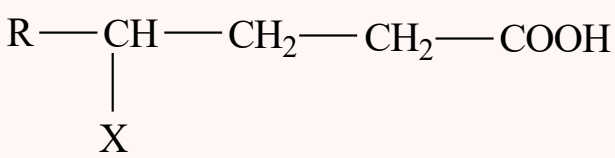
Галогенозаміщені карбонові кислоти – це карбонові кислоти, які містять у вуглеводневому радикалі один чи декілька атомів галогену. Найбільше значення мають насичені аліфатичні галогеномонокарбонові кислоти (галогеналканові кислоти) та серед них, у першу чергу, α-галогенмонокарбонові (2-галогеналканові) кислоти. За місцем розташування атома галогену розрізняють α-, β-, γ- і т. ін. галогенозаміщені карбонові кислоти:



α-галогеномонокарбонові кислоти (2-галогеналканові кислоти)



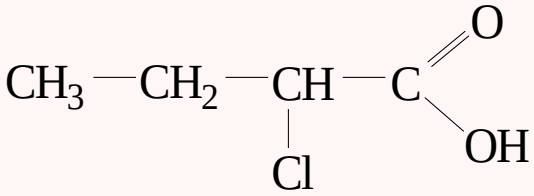
β-галогеномонокарбонові кислоти (3-галогеналканові кислоти)



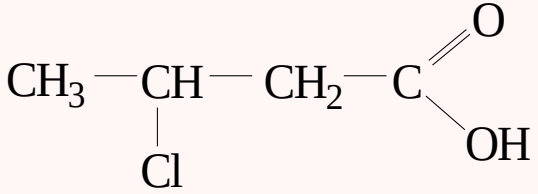
γ-галогеномонокарбонові кислоти (4-галогеналканові кислоти)

Ізомерія

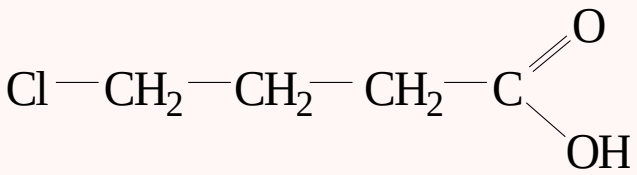
Для моногалогенозаміщених кислот характерні два види ізомерії***: структурна ізомерія*** та ***ізомерія положення атома галогену***. Наприклад, хлорзаміщена масляна кислота складу $C_4H_7O_2Cl$ має наступні ізомери:



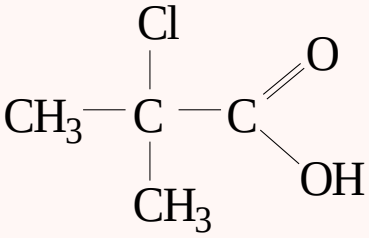
α-хлормасляна кислота
2-хлорбутанова кислота



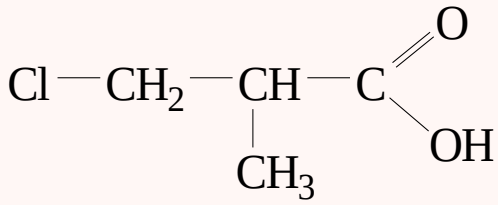
β-хлормасляна кислота
3-хлорбутанова кислота



γ-хлормасляна кислота
4-хлорбутанова кислота



α-хлорізомасляна кислота
2-хлор-2-метилпропанова кислота



β-хлорізомасляна кислота
3-хлор-2-метилпропанова кислота

Номенклатура

Частіше за все для найпростіших галогенозаміщених кислот застосовують раціональні назви відповідно назві кислоти з вказівкою місця знаходження атома галогену. При цьому ланцюг атомів Карбону нумерується літерами грецького алфавіту:

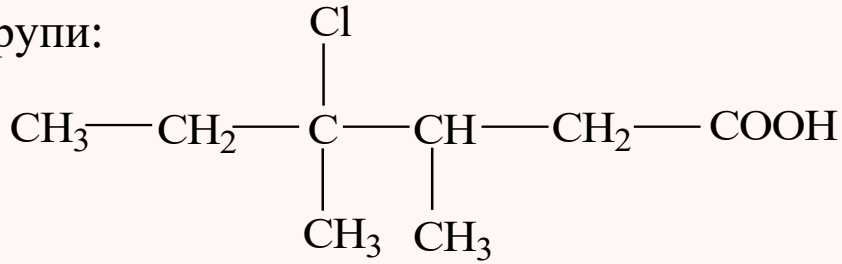
$CH_3 – CH_2Cl – CH_2 – COOH$

β-хлормасляна кислота

$CH_3 – CHBr – COOH$

α-бромпропіонова кислота

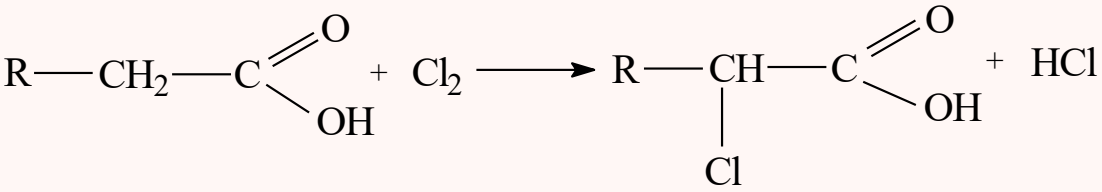
За Міжнародною номенклатурою атом галогену називається як префікс в назві відповідної карбонової кислоти. Нумерація головного ланцюга починається від атома Карбону карбоксильної групи:



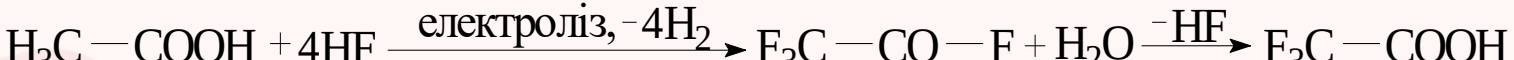
4-хлор-3,4-диметилгексанова кислота

Способи утворення

1. Галогенування карбонових кислот. В зв'язку з тим, що карбоксильна група збільшує рухомість α-атомів Гідрогену молекули карбонової кислоти, з'являється можливість легко отримувати α-галогенозаміщені карбонові кислоти прямим галогенуванням в присутності слідів фосфору:

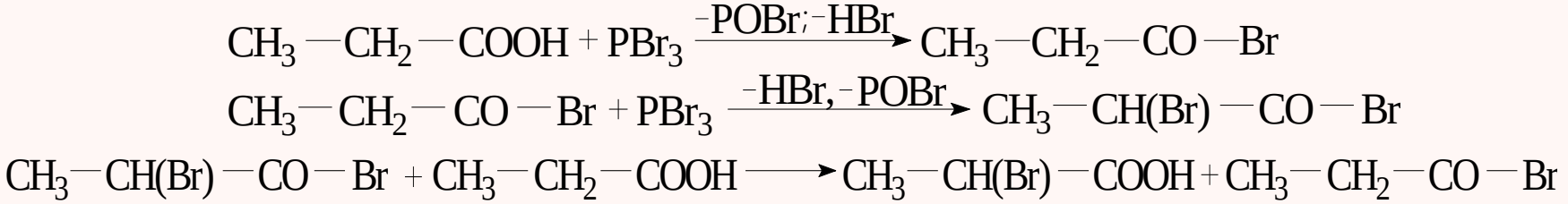


Для отримання трифлуороцтової кислоти застосовують флуоридну кислоту; при цьому відбувається електроліз:

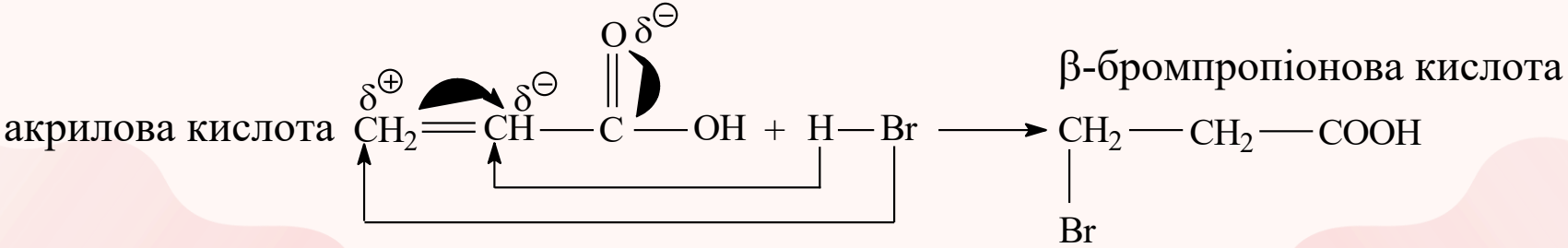


Способи утворення

При хлоруванні та бромуванні застосовують галогеніди фосфору. При цьому утворюються галогенангідриди карбонових кислот; потім до них приєднується галоген, після чого відбувається їх взаємодія з кислотами, які ще не прореагували. Це призводить до утворення α-галогенокарбонових кислот:

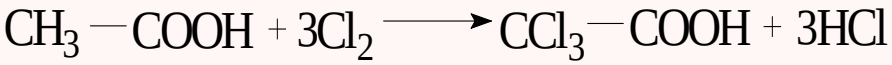


2. Отримання із α,β-ненасичених кислот. β-заміщені галогенокарбонові кислоти одержують дією галогеноводнів на α,β-ненасичені кислоти. Приєднання галогеноводнів за місцем подвійного зв'язку йде всупереч правилу Марковникова:

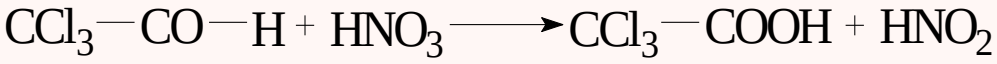


Способи утворення

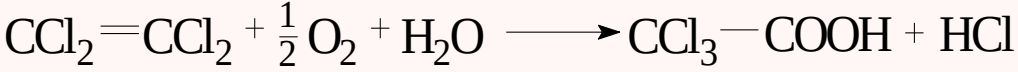
3. Отримання трихлороцтової кислоти. Трихлороцтову кислоту отримують α-галогенуванням в умовах підвищених температур (140-160°С) оцтової кислоти чи хлороцтової кислоти. Як каталізатор використовують кальцій гіпохлоритабо сполуки Феруму чи Купруму:



Трихлороцтову кислоту отримують також окисненням хлоралю нітратною кислотою:



Ще один спосіб отримання трихлороцтової кислоти – окиснення тетрахлоретилену киснем у присутності води:



Фізичні і хімічні властивості

Галогенозаміщені кислоти – це рідини або тверді речовини, що виявляють властивості, як карбонових кислот, так і галогенопохідних вуглеводнів. Вони сильніші, ніж відповідні карбонові кислоти, завдяки впливу І-ефекту атома галогену. Найсильнішою кислотою даного типу є трифторацетатна кислота CF_3COOH (табл. 13.1).

Галогенозаміщені кислоти вступають в усі реакції, притаманні карбоновим кислотам. Вони утворюють солі, складні ефіри, галогенангідриди, аміди та ін. Введення галогенів в молекулу кислоти збільшує силу кислоти, як видно із наведених нижче даних, при цьому цей вплив зменшується від фтору до йоду.

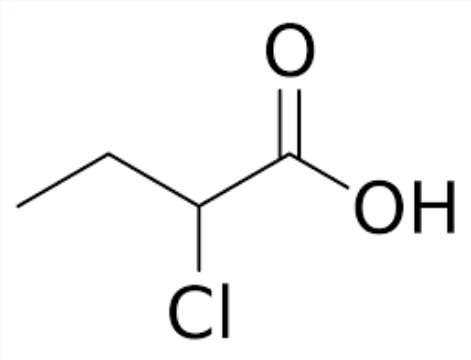
Таблиця 13.1. Галогенозаміщені кислоти

Кислота	$K_a \cdot 10^4$
Оцтова	0,2
Монофтороцтова	21,0
Монохлороцтова	14,0
Монобромоцтова	13,8
Монойодоцтова	7,5

Хімічні властивості

Крім того, галоген здійснює тим менший вплив на силу кислоти, чим далі він знаходиться у вуглеводневому радикалі від карбоксильної групи:

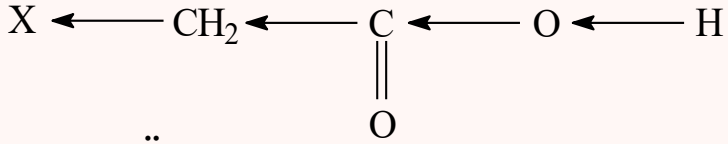
Кислота	$K_a \cdot 10^4$
α-хлормасляна	14,00
β- хлормасляна	0,89
γ- хлормасляна	0,26



Введення галогену, зокрема, хлору, в радикал карбонової кислоти послаблює зв'язок протона з кислотним залишком, що пояснюється полярним характером зв'язку C-Cl в заміщеному радикалі кислоти. Завдяки цьому, наприклад, в хлороцтовій кислоті електронна пара, що з'єднує атом Карбону групи CH_2Cl з карбоновим атомом карбоксильної групи, незначно зміщується в напрямку атома Хлору.

Хімічні властивості

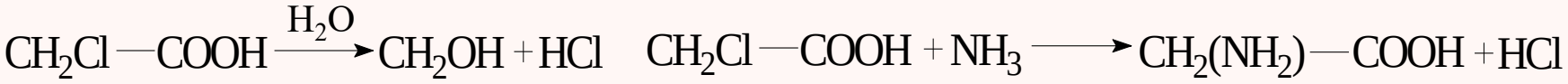
Таке зміщення викликає, в свою чергу, зміщення електронів, які з'єднують цей атом Карбону з атомом Оксигену, в результаті чого послаблюється зв'язок протона з атомом Оксигену:



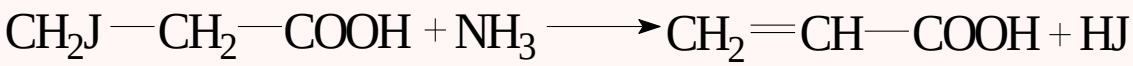
Послідовне зміщення електронної густини в напрямку до електронегативного заміщувача (***негативний індукційний ефект*** – ***І-ефект***) призводить до збільшення сили галогенозаміщених кислот у порівнянні з незаміщеними. При багаторазовому заміщенні атома Гідрогену атомом галогеном індукційні ефекти не просто підсумовуються, а взаємно посилюють один одного (***синергичний ефект***). Це видно при порівнянні констант дисоціації монохлор-, дихлор- та трихлороцтової кислот. Індукційний вплив доволі швидко послаблюється вздовж ланцюга простих зв'язків між карбоновими атомами та за межами четвертої ланки карбонового ланцюга стає вже не відчутним. Карбоксильна група, в свою чергу, впливає на реакційну здатність атома галогену, причому цей вплив також залежить від положення галогену відносно карбоксилу.

Хімічні властивості

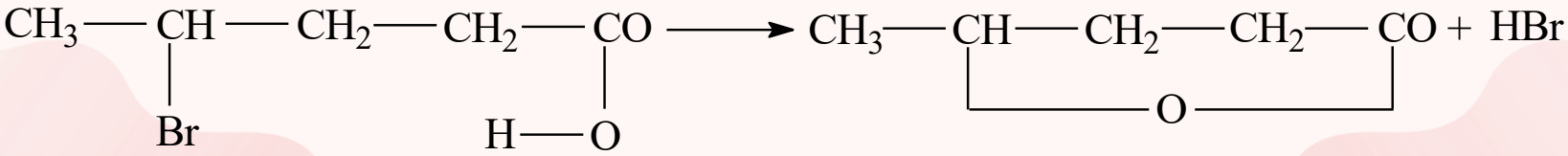
1. Реакції нуклеофільного заміщення α-галогенозаміщених кислот.



2. Нагрівання з водними розчинами лугів β-галогенозаміщених кислот. β-галогенокислоти при кип'ятінні з лугами в більшості випадків відщеплюють молекулу галогеноводню з утворенням α, β-ненасичених кислот:



3. Нагрівання з водними розчинами лугів γ-галогенозаміщених кислот. γ-галогенокислоти при кип'ятінні з водою чи лугом також легко відщеплюють галогеноводень, але при цьому утворюються не ненасичені кислоти, а циклічні складні ефіри, що називаються ***лактонами***:

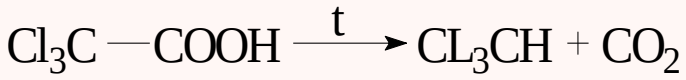


Хімічні властивості

Трихлороцтова кислота має усі властивості, характерні для галогенкарбонових кислот. Зокрема, вступає у реакції нуклеофільного заміщення.

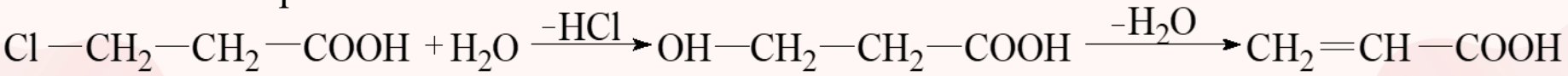
Трихлороцтова кислота є достатньо сильною кислотою: pH її розчину з молярністю 0,1М становить 1,2, а pKa – 0,51.

При нагріванні з лугами або амінами трихлороцтова кислота декарбоксилюється з утворенням хлороформу:



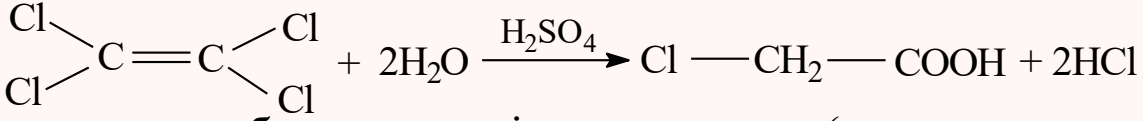
Галогенкарбонові кислоти є більш сильними кислотами, ніж карбонові кислоти внаслідок негативного I-ефекту атомів галогенів.

4. Реакція дегідрогалогенування. Галогенкарбонові кислоти також можуть вступати у реакцію дегідрогалогенування – відщеплення галогеноводню з утворенням ненасичених карбонових кислот:



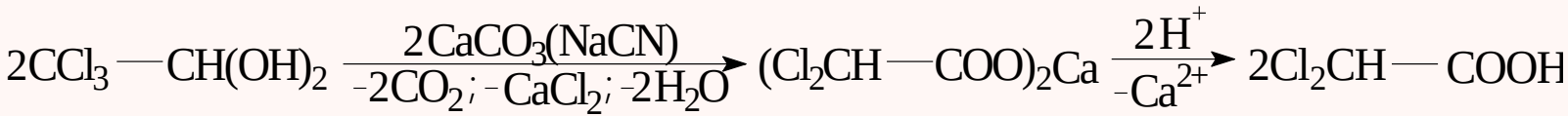
Окремі представники

Хлороцтова кислота утворюється гідролізом трихлоретилену 75%-вою сульфатною кислотою при температурі 413 К:



Хлороцтова кислота являє собою кристалічну речовину (температура плавлення 336 К), має роз'їдаючу здатність, добре розчинна у воді і етанолі. Хлороцтова кислота використовується в багатьох процесах органічного синтезу завдяки своїй високій реакційній здатності (зокрема, для отримання малонової кислоти чи її ефіру). Серед іншого це виробництво засобів захисту рослин, добрив, пластмас, миючих засобів, фарб і лаків, косметики та засобів особистої гігієни.

Дихлороцтова кислота утворюється при нагріванні хлоральгідрату з кальцій карбонатом в присутності каталізатора – натрій ціаніду (О. Валлах, 1873 р.):



Тестові завдання

1. **Галогензаміщені карбонові кислоти мають атоми галогену:**

   A у карбоновому ланцюгу;

   B у гідроксильній групі;

   C у карбоксильній групі;

   D у карбоновому ланцюгу та у карбоксильній групі.

2. **Для моногалогенозаміщених кислот характерна ізомерія:**

   A просторова; **B** оптична та структурна;

   C структурна; **D** структурна та положення атома галогену.

3. **Сполука $CH_3 – CHBr – COOH$ носить назву:**

   A 1-брометанова кислота **B** 2-бромпропанова кислота;

   C 2-брометанова кислота; **D** 2-бромбутанова кислота.

Тестові завдання

4. **Безпосереднім галогенуванням карбонових кислот можна отримати:**

   A α-галогенкарбонові кислоти;

   B β-галогенкарбонові кислоти;

   C γ-галогенкарбонові кислоти;

   D усі перелічені галогенкарбонові кислоти.

5. **При хлоруванні та бромуванні карбонових кислот застосовують:**

   A галогеніди фосфору; **B** відповідні галогени;

   C гідрогенгалогени; **D** галогеніди сульфуру.

6. **Трихлороцтову кислоту можна отримати:**

   A окисненням тетрахлоретену; **B** хлоруванням етену;

   C відновленням тетрахлоретену; **D** хлоруванням етану.

Тестові завдання

7. Галогензаміщені карбонові кислоти при взаємодії з водою утворюють:

A дикарбонові кислоти;

B оксокарбоновікислоти;

C не реагують;

D дикарбонові оксокислоти.

8. Нагрівання з водними розчинами лугів γ-галогенозаміщених кислот призводить до утворення:

A оксокарбонових кислот;

B α-галогенкарбонових кислот;

C лактонів;

D лактамів.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. В результаті реакції дегалогенування галогенкарбонових кислот утворюються:

A оксокарбонові кислоти;

B дикарбонові кислоти;

C ненасичені карбонові кислоти;

D карбонові кислоти.

10. У порівнянні реакційної здатності зі звичаними карбоновими кислотами галогенкарбонові кислоти:

A є однаковими за реакційною здатністю;

B слабкіші;

C сильніші;

D вищу реакційну здатність мають лише α-галогенкарбонові кислоти.

Тема 14. Дикарбонові кислоти

План

1. Номенклатура
2. Ізомерія
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 151-155.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 414-422.

3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 264-272, 273-281.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 393-396, 389-392.

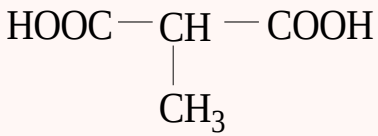
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 326-332.

Номенклатура та ізомерія

Двоосновні або дикарбонові кислоти містять у молекулі дві карбоксильні групи HOOC – R – COOH. Загальна формула гомологічного ряду насичених двоосновних карбонових кислот $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Номенклатура двоосновних кислот частіше всього пов'язана з тривіальними назвами:

$HOOC – COOH$	оксалатна	$HOOC – (CH_2)_3 – COOH$	глутарова
$HOOC – CH_2 – COOH$	малонова	$HOOC – (CH_2)_4 – COOH$	адипінова
$HOOC – (CH_2)_2 – COOH$	бурштинова	$HOOC – (CH_2)_5 – COOH$	пімелінова

За номенклатурою IUPAC насичені двоосновні карбонові кислоти називають додаючи до назви відповідного алкану слова "***діова кислота***".

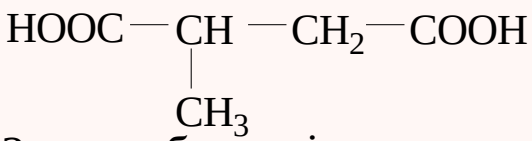


метилпропандіова кислота

Ізомерія двоосновних насичених кислот залежить від карбонового ланцюга, з яким з'єднані дві карбоксильні групи:

$HOOC – (CH_2)_3 – COOH$

пентандіова кислота

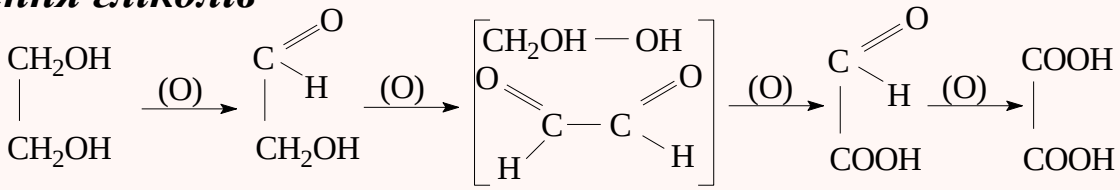


2-метилбутандіова кислота

Способи утворення

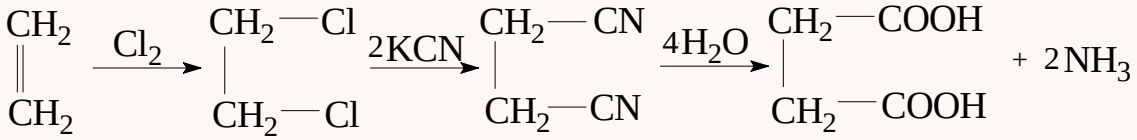
Загальні методи отримання двоосновних кислот аналогічні способам отримання одноосновних кислот.

1. Окиснення гліколів



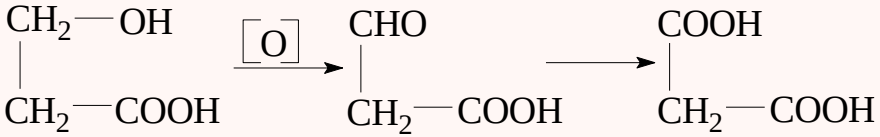
етандіол — гліколевий альдегід — гліколева кислота — гліоксаль — гліоксалева кислота — оксалатна кислота

2. Гідроліз (омилення) динітрилів



етилен — бурштинова кислота

3. Окиснення оксикислот



β-оксипропіонова кислота — малонова кислота

Фізичні властивості

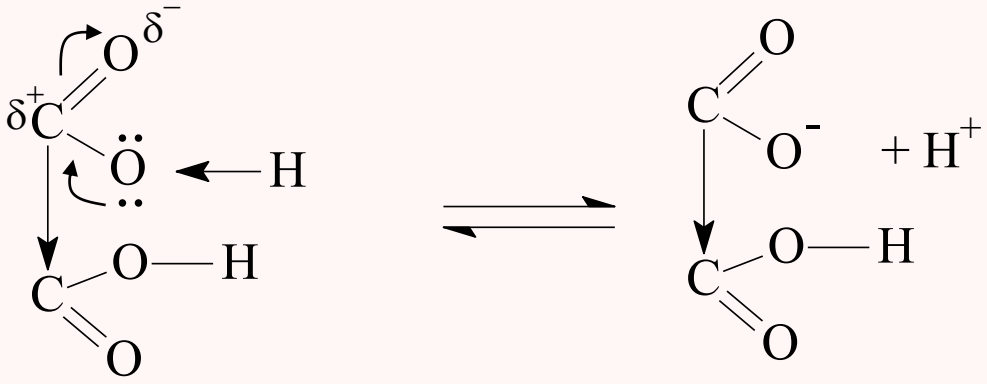
Дикарбонові кислоти – безколірні тверді кристалічні речовини, погано розчинні у воді, краще – в органічних розчинниках (спирті, ефірі). Зі збільшення кількості атомів Карбону у ланцюзі розчинність кислот зменшується: у кислот з парним числом атомів Карбону розчинність у воді більша, ніж у сусідніх представників з непарним (табл. 14.1).

Таблиця 14.1. Фізичні властивості двоосновних насичених кислот

Назва	Стуктурна формула	Температура, К		Густина, d_4^{20}
		кипіння	плавлення	
Оксалатна	HOOC – COOH	423	462,5	1,90
Малонова	HOOC – CH_2 – COOH	розкл.	409	1,63
Бурштинова	HOOH – $(CH_2)_2$ – COOH	458	508	1,67
Глутарова	HOOH – $(CH_2)_3$ – COOH	576	370,5	1,43
Адипінова	HOOH – $(CH_2)_4$ – COOH	538	423	1,36

Хімічні властивості

Хімічні властивості двоосновних насичених кислот визначаються наявністю в молекулі двох карбоксильних груп. Карбоксильні групи впливаючи одна на одну, підвищують кислотні властивості цих кислот:



У порівнянні з одноосновними насиченими кислотами дикарбонові кислоти мають більш сильні кислотні властивості, що максимально виражено у перших представників гомологічного ряду.

Найбільш сильною у ряду двоосновних кислот є оксалатна кислота: вона набагато сильніша за оцтову кислоту ($pK_a CH_3COOH = 4,75$, $K_a\ C_2H_2O_4 = 1,19$).

Хімічні властивості

За хімічними властивостями двоосновні насичені кислоти нагадують одноосновні, тобто утворюють солі, естери, хлоангідриди і т. ін. Особливості поведінки кислот полягає у тому, що в реакції може приймати участь як одна, так і дві карбоксильні групи.

1. Утворення солей. Дикарбонові кислоти здатні утворювати кислі та середні солі:

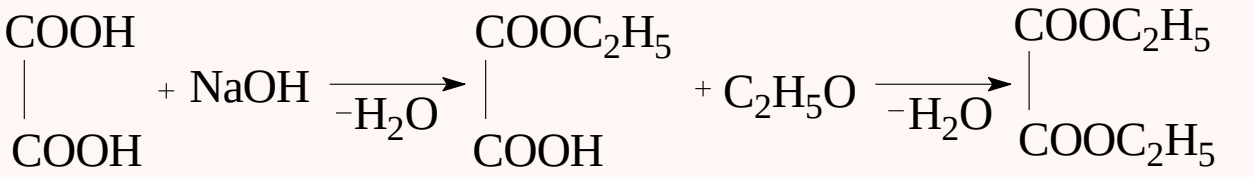
оксалатна кислота

натрій гідроксалат (кисла сіль)

натрій оксалат (середня сіль)

Хімічні властивості

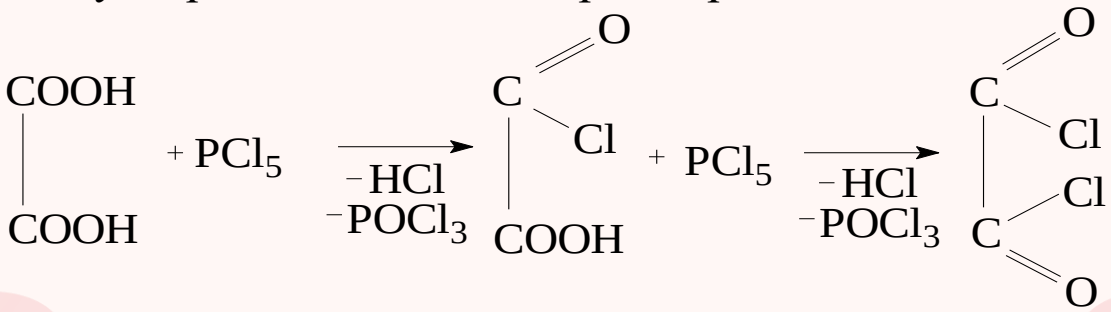
2. Утворення естерів. При взаємодії зі спиртами дикарбонові кислоти утворюють неповні і повні ефіри (реакція проходить без наявності каталізаторів):



неповний етилоксалат

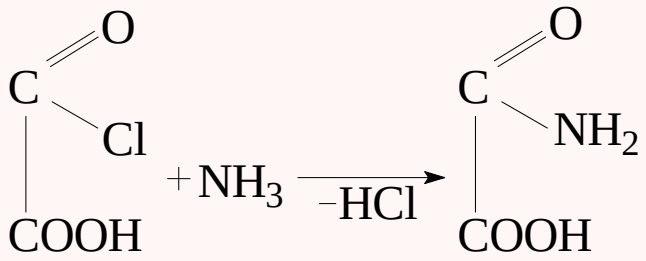
повний етилоксалат

3. Утворення хлорангідридів. При взаємодії з фосфор (III) та (V) хлоридами дикарбонові кислоти утворюють неповні хлорангідриди:

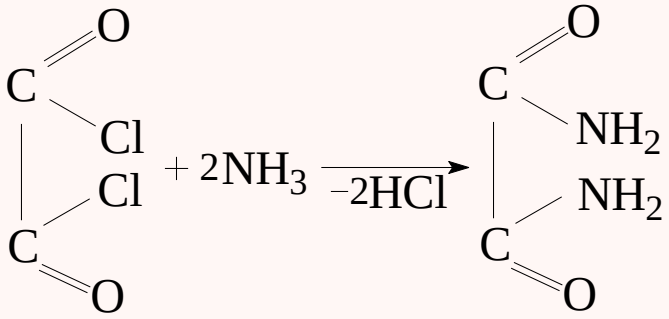


Хімічні властивості

4. Утворення амідів. Неповні та повні аміди дикарбонових кислот як правило отримують дією амоніаку на хлорангідриди:



моноамід оксалатної кислоти

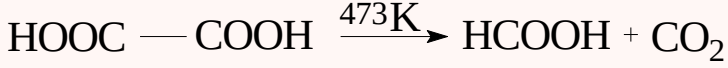


діамід оксалатної кислоти

Хімічні властивості

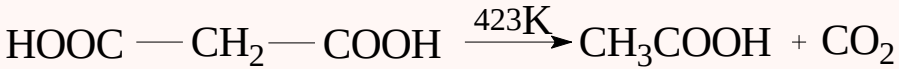
Дикарбонові кислоти мають і свої специфічні властивості, які залежать від взаємного розташування двох карбоксильних груп. При термічному розкладі вони утворюють різні продукти, характер яких визначається взаємним розташуванням карбоксилів.

5. Відношення до нагрівання. Кислоти, у яких карбоксильні групи розташовані поряд (1,2-положення) або через одну метиленову групу (1,3-положення) при нагріванні вище температур плавлення підлягають процесу декарбоксилювання (виділення CO_2):



$$HOOC-COOH \xrightarrow{473K} HCOOH + CO_2$$

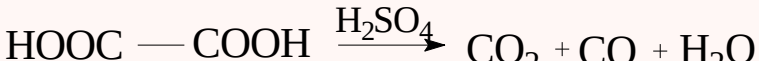
оксалатна кислота — мурашина кислота



$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{423K} CH_3COOH + CO_2$$

малонова кислота — оцтова кислота

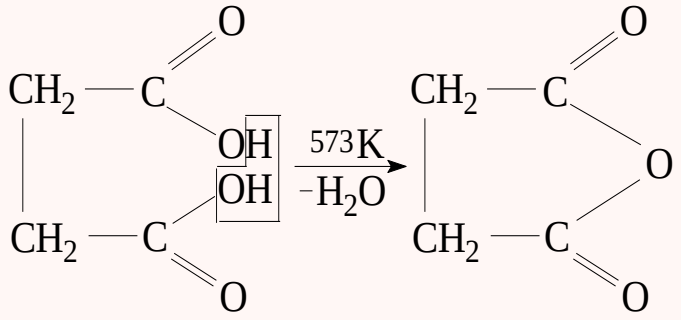
В присутності концентрованої сульфатної кислоти і нагріванні оксалатна кислота розкладається з утворенням карбон (II) і (IV) оксидів:



$$HOOC-COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO_2 + CO + H_2O$$

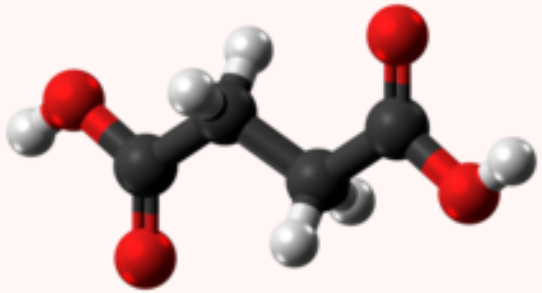
Хімічні властивості

Дикарбонові кислоти з карбоксильними групами в положенні 1,4 (бурштинова) та 1,5 (глутарова) при нагріванні до температури понад 473К здатні утворювати внутрішні циклічні ангідриди:



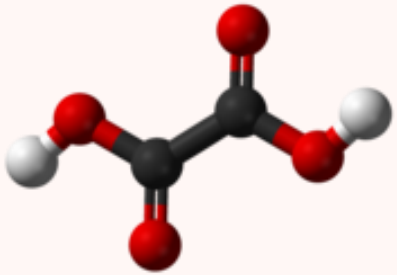
бурштинова кислота

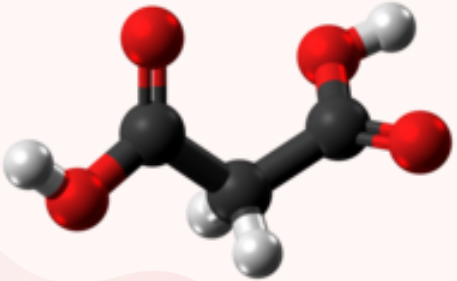
ангідрид бурштинової кислоти



Окремі представники

Щавлева (етандіова) кислота **HOOC–COOH.** Тверда кристалічна речовина білого кольору без запаху і легко розчинна у воді (80 г/л). В природі найчастіше міститься у вигляді кальцієвих солей (оксалати). Міститься у щавлі, шпинаті, бегонії 10-16 %. Оксалат кальцію може відкладатися у суглобах чи формувати каменів у сечовивідних шляхах. Смертельна доза становить від 15 до 30 грамів. Токсичність кислоти обумовлюється гострою нирковою недостатністю, яка спричиняється осадженням твердого оксалату кальцію.





Малонова (пропандіова) кислота **HOOC–CH_2–COOH.** Біла кристалічна речовина, розчинна у воді, солі та складні ефіри малонової кислоти називаються малонатами, білі кристали малонату кальцію містяться, наприклад, у соці та коренеплодах цукрового буряка. Малонова кислота використовується в синтезі ненасичених кислот, флавонів, амінокислот, барбітуратів, вітамінів B_1 і B_6.

Тестові завдання

1. За кількістю карбоксильних груп карбонові кислоти поділяються на:

A одноосновні і багатоосновні;
B монокарбонові, дикарбонові, трикарбонові тощо;
C монокарбонові, дикарбонові;
D насичені, ненасичені, ароматичні.

2. Вкажіть загальну формулу насичених дикарбонових кислот:

A C_nH_{2n+2} ;
B $C_nH_{2n+1}OH$;
C $C_nH_{2n}(COOH)_2$;
D $C_nH_{2n+1}COOH$.

3. Вкажіть групу кислот до якої відносяться бурштинова та адипінова кислоти:

A ненасичені монокарбонові;
B насичені монокарбонові;
C насичені дикарбонові;
D ненасичені дикарбонові.

4. Карбонова кислота, яка містить 5 атомів Карбону та дві карбоксильні групи, носить назву:

A бурштинова;
B глутарова;
C оксалатна;
D малонова.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

5. Вкажіть яка сполука утвориться при нагріванні малонової кислоти:

A оцтова; **C** пропіонова;

B мурашина; **D** масляна.

6. Адипінова кислота має другу назву:

A пропандіова; **C** пентандіова;

B бутандіова; **D** гександіова.

7. Етандіова кислота має тривіальну назву:

A бурштинова; **C** малонова;

B глутарова; **D** оксалатна.

8. Вкажіть формулу малонової кислоти:

A $HOOC–CH_2–COOH$; **C** $HOOC–CH_2–CH_2–COOH$;

B $CH_3–CH_2–COOH$; **D** $HOOC–COOH$.

Тема 15. Ненасичені карбонові кислоти

План

1. Гомологічний ряд
2. Номенклатура та ізомерія
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Окремі представники
7. Синтетичні волокна. АБС пластики. Органічне скло
8. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 139-145.

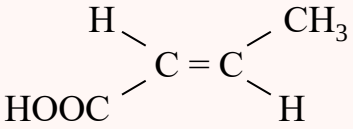
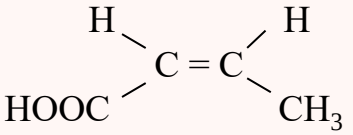
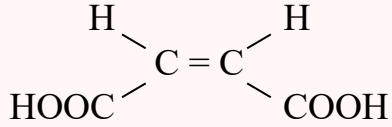
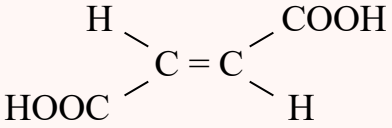
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 407-422.

3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 273-283.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 389-392.

Гомологічний ряд

Таблиця 15.1. Ненасичені кислоти

Назва кислоти		Формула кислоти
систематична	тривіальна	
Пропенова	Акрилова	$CH_2=CH–COOH$
Пропінова	Пропіолова	$CH\equiv C–COOH$
транс-бутен-2-ова	Кротонова	
цис-бутен-2-ова	Ізокротонова	
цис-октадецен-9-ова	Олеїнова	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
цис-бутен-2-діова	Малеїнова	
транс-бутен-2-діова	Фумарова	

Ненасичені аліфатичні кислоти

Існує гомологічний ряд ненасичених кислот загальної формули $\mathbf{C_nH_{2n-1}COOH}$, який відповідає ряду алкенів (табл. 15.1). Також можливі кислоти більшої ненасиченості, з декількома подвійними зв'язками або з потрійним зв'язком.

Номенклатура та ізомерія

Назви ненасичених кислот будуються таким же чином, як і насичених, але місце подвійного зв'язку вказується або цифрою, що означає номер атома Карбону, після якого йде подвійний зв'язок, або двома грецькими літерами, які показують, між якими атомами є подвійний зв'язок. Наприклад, вінілоцтова кислота можна назвати як 3-бутенова або β, γ-бутенова:

$$\overset{\gamma}{CH_2} = \overset{\beta}{CH} - \overset{\alpha}{CH_2} - COOH$$

Для ненасичених карбонових кислот характерні види ізомерії:

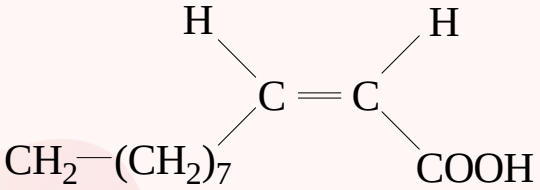
1. структурна; 2. положення кратного зв'язку; 3. просторова (цис-транс-ізомерія):

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$ 5-гексенова кислота;

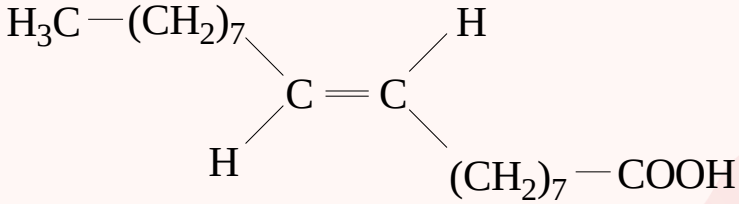
$CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_2 - COOH$ 3-метил-5-пентенова кислота

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$ 4-пентенова кислота

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - COOH$ 3-пентенова кислота



цис-олеїнова кислота



транс-олеїнова кислота

Способи утворення

1. Дія вуглекислого газу на алкілмагнійгалогенід

$$CH_2=CH-CH_2-MgBr + CO_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-COOMgBr$$

$$CH_2=CH-CH_2-COOMgBr + HBr \rightarrow CH_2=CH-CH_2-COOH + MgBr_2$$

2. Ціангідринний синтез. Взаємодія галогеноалілів з калій ціанідом з наступним гідролізом отриманого нітрилу приводить до утворення ненасичених кислот:

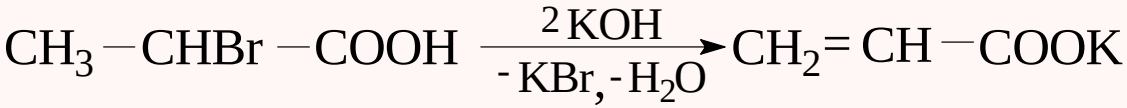
$$\underset{\text{йодистий аліл}}{CH_2=CH-CH_2-J} \xrightarrow[-KJ]{KCN} \underset{\text{нітрил вінілоцтової кислоти}}{CH_2=CH-CH_2-CN} \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} \underset{\text{вінілоцтова кислота}}{CH_2=CH-CH_2COOH}$$

Однак, при омиленні ціанистого алілу відбувається ізомеризація і замість вінілоцтової кислоти утворюється кротонова кислота:

$$CH_2=CH-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3-CH=CH-COOH$$

Способи утворення

3. Дегідрогалогенування α- і β-заміщених насичених кислот

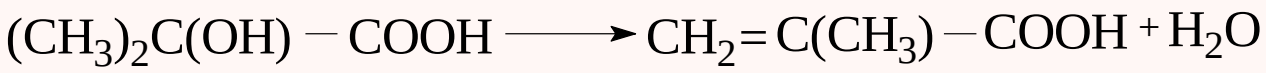


α-бромпропіонова кислота

калійна сіль акрилової кислоти

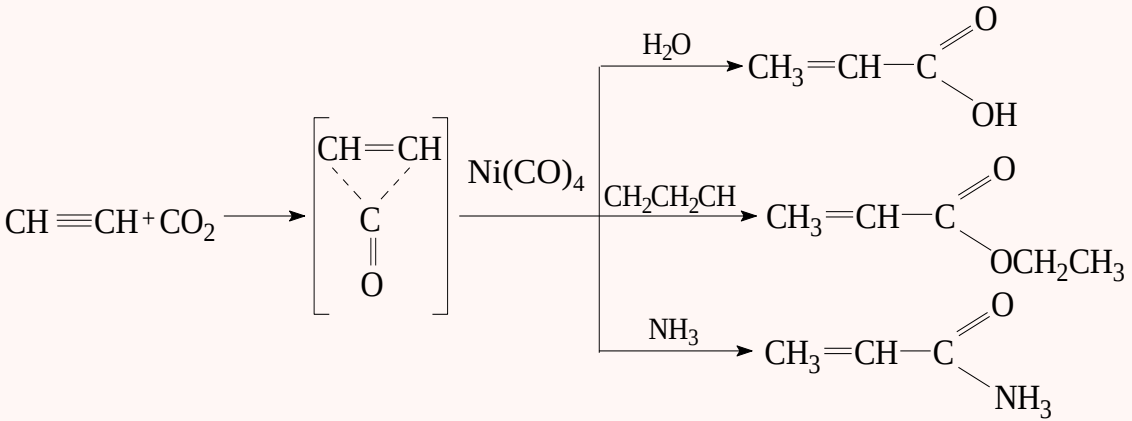
4. Дія металічного цинку на дигалогензаміщені насичені кислоти, у яких атоми галогену знаходяться біля сусідніх атомів Карбону

5. Дегідратація оксикислот



Способи утворення

6. Оксосинтез. Взаємодія ацетилену з вуглекислим газом в присутності карбонілів металів (тетракарбоніл нікелю) і речовин з рухомими атомами Гідрогену призводить до утворення акрилової кислоти та її похідних. На думку В. Реппе, проміжним продуктом є нестійкий циклічний ненасичений кетон:



акрилова кислота

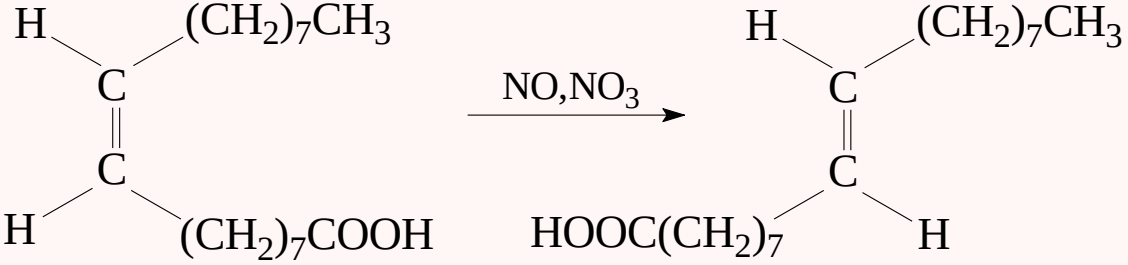
етиловий естер акрилової кислоти

амід акрилової кислоти

Вальтер Юліус Реппе (29.07.1892-26.07.1969 рр.) німецький хімік

Фізичні властивості

Нижчі гомологи та деякі вищі – рідини, решта – кристалічні речовини. Нижчі кислоти добре розчиняються у воді і мають сильний та гострий запах, вищі не розчиняються і не мають запаху. Ненасичені кислоти проявляють більш сильні кислотні властивості, ніж відповідні насичені кислоти і можуть існувати у вигляді *цис-транс*-ізомерів. Усі природні ненасичені високомолекулярні кислоти, як правило, відносяться до цис-ряду. Однак цис-ізомери за певних умов можуть перетворюватись у транс-ізомери. Наприклад, при дії на олеїнову кислоту оксидів нітрогену вона перетворюється в тверду елаїдинову кислоту, яка є транс-ізомером:

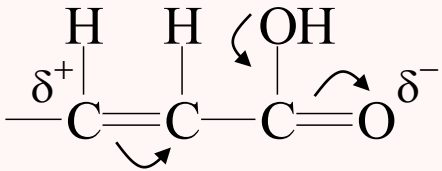


олеїнова кислота

елаїдинова кислота

Хімічні властивості

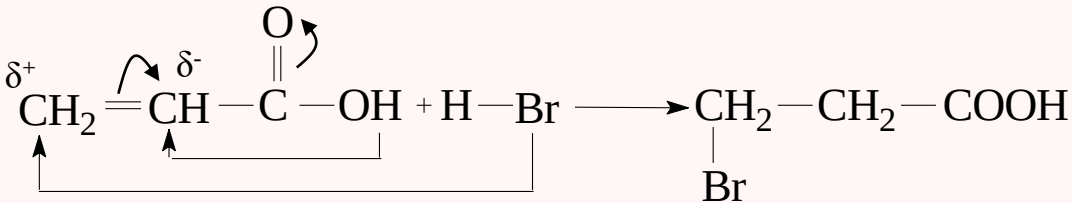
Властивості ненасичених кислот визначаються взаємним розташуванням карбоксильної групи і подвійного зв'язку. Кислоти цього ряду є значно більш сильними кислотами (особливо ті, у яких подвійний зв'язок знаходиться поряд з карбоксильною групою), ніж насичені жирні кислоти. Ненасичені кислоти мають усі характерні властивості органічних кислот, тобто здатність утворювати солі, хлорангідриди, ангідриди, складні і ефіри, аміди та інші похідні карбонових кислот. Крім того, вони дають і реакції подвійного зв'язку, характер яких залежить від взаємного розташування подвійного та карбоксильного зв'язку. При α, β-розташування подвійного і карбоксильного зв'язків в молекулі утворюється супряжена система зв'язків, в якій розподіл електронної густини буде відповідати схемі:



Супряження посилює рухомість гідроксильного Гідрогену, тому ненасичені кислоти характеризуються більшими константами дисоціації, ніж відповідні насичені, тобто вони є значно сильнішими кислотами.

Хімічні властивості

Реакції приєднання за подвійним зв'язком мають такі особливості: при взаємодії з електрофільними реагентами, наприклад, з галогеноводнями, α,β-ненасичених кислот (у зв'язку зі збільшенням електронної густини біля α-атома Карбону) атом Гідрогену агента, що приєднується, направляється до нього, хоча він менш гідрогенізований (що не відповідає правилу Марковникова), а галоген приєднується в β-положення.



акрилова кислота β-бромпропіонова кислота

До β-γ-ненасичених кислот приєднання відбувається так само, тому що і в цих кислотах ще достатньо проявляється індукційний електронно-притягувальний ефект карбоксильної групи. У кислотах із більш ізольованими зв'язками, тобто γ, σ- та ще більш віддаленими від карбоксилу подвійними зв'язками, приєднання відбувається у відповідності з правилом Марковникова (атом Гідрогену направляється до більш гідрогенізованого атома Карбону).

Хімічні властивості

2. Приєднання галогену

$$CH_3 – CH = CH – COOH + Br_2 \rightarrow CH_3 – CHBr – CHBr – COOH$$

3. Реакція гідрування. Кислоти типу акрилової кислоти особливо легко приєднують водень при дії амальгами натрію (сплав Hg і Na) у водному розчині, перетворюючись в насичені кислоти:

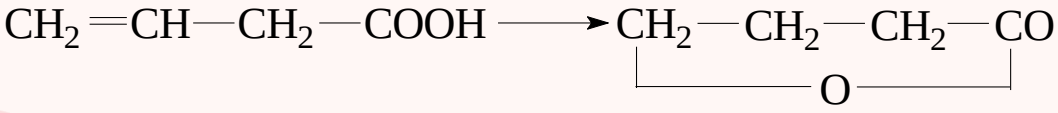
$$CH_2 = CH – COOH + H_2 \rightarrow CH_3 – CH_2COOH$$

Добре йде приєднання водню в присутності каталізаторів (Ni, Pt, Pd).

4. Приєднання води. Акрилова кислота та її гомологи (α, β-ненасичені кислоти) під дією сульфатної кислоти легко приєднують воду з утворенням β-оксикислот:

$$CH_2 = CH – COOH + H_2O \rightarrow CH_2(OH) – CH_2 – COOH$$

β-γ-ненасичені кислоти під впливом сульфатної кислоти дають сполуки, які називаються ***лактонами***:



Хімічні властивості

5. Приєднання амоніаку. Приєднуючи молекулу амоніаку, α-β-ненасичені кислоти дають β-амінокислоти:

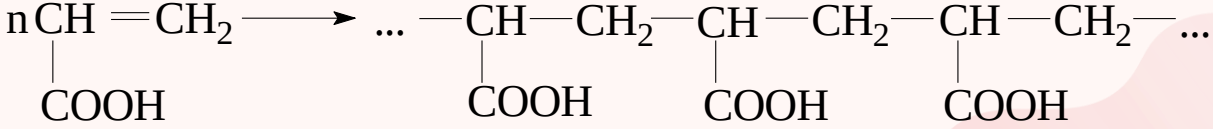
$$CH_2 = CH - COOH + NH_3 \rightarrow CH_2(NH_2) - CH_2 - COOH$$

6. Окиснення. При окисненні калій перманганатом у лужному середовищі утворюються діоксикислоти:

$$CH_2 = CH - COOH + O + H_2O \rightarrow CH_2OH - CHOH - COOH$$

Більш енергійне окиснення призводить до розщеплення молекули кислоти за місцем подвійного зв'язку. Завдяки цьому за числом атомів Карбону в продуктах розщеплення можна встановити положення подвійного зв'язку у вихідній молекулі.

7. Реакції полімерізації. Характерно особливістю ненасичених кислот та їх ефірів є здатність до полімеризації, наприклад: акрилова кислота (температура плавлення 286 К, температура кипіння 413К) легко полімеризується, утворюючи високомолекулярну поліакрилову кислоту:



Синтетичні волокна. АБС пластики

Полімерні ефіри акрилової кислоти застосовуються для отримання речовин, що утворюють плівку в'яжучих речовин та пластичних мас.

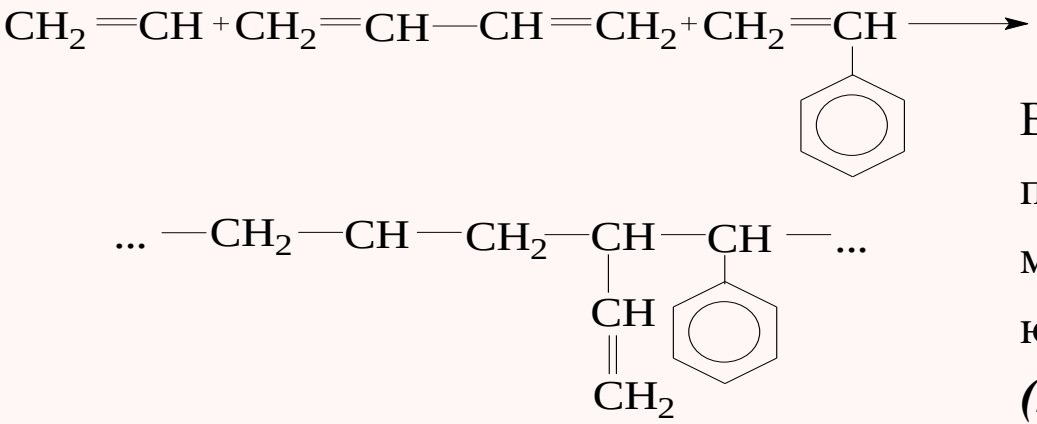
Нітрил акрилової кислоти (***акрилонітрил***) – рідина (температура плавління 351К) утворюється дегідратацією оксинітрилу або приєднанням ціанідної (синильної) кислоти до ацетилену в присутності солей купруму(I):

$$HC \equiv CH + H - CN \rightarrow CH_2 \equiv CH - CN$$

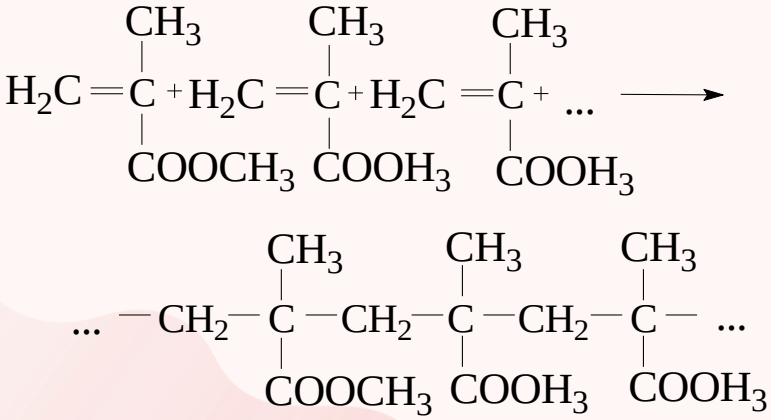
Акрилонітрил виробляється хімічною промисловістю у великих кількостях, так як він є одним з вихідних мономерів для отримання важливих високополімерних синтетичних матеріалів.

Шляхом полімеризації акрилонітрилу або кополімеризацією його з деякими іонними мономерами отримують цінні синтетичні волокна, які замінюють шерсть (***нітрон***, ***орлон***, ***акрилат*** та ін.). Кополімеризацією акрилонітрилу з бутадієном отримують бензостійкі синтетичні каучуки, а потрійний кополімер на основні акрилонітрилу, бутадієну та стиролу дає особливо міцні пластмаси, які називаються ***АБС – пластиками***.

Органічне скло



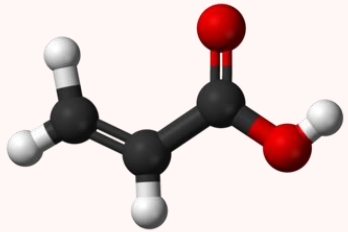
Важливе промислове значення мають полімери на основі складних ефірів метакрилової кислоти, які застосовують для виробництва ***органічного скла (плексигласу)***

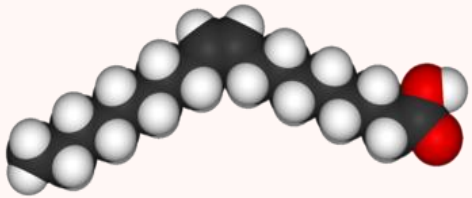


При сухій перегонці полімерів ефірів акрилової та метакрилової кислот відбувається зворотний процес деполімеризації з утворенням вихідних мономерів.

Окремі представники

Акрилова (пропенова) кислота **$H_2C=CH—COOH$.** Безбарвна рідина з гострим запахом, розчиняється у воді та органічних розчинниках, АК та її похідні використовуються при виробництві акрилових емульсій для лакофарбових матеріалів, просочення тканин та шкіри, як сировина для поліакрилонітрильних волокон та акрилових каучуків, будівельних сумішей та клеїв. Значна частина АК використовується також при виробництві суперабсорбентів.





Олеїнова (цис-9-октадеценовая, октадец-9-енова) кислота) **$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ або $C_{17}H_{33}COOH$.** Блідо-жовта або коричнево-жовта маслянистa рідина без запаху, відноситься до групи омега-9 ненасичених жирних кислот, міститься в рослинних жирах і оліях.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Загальна формула ненасичених карбонових кислот:

A $C_nH_{2n-1}COOH$;

B $C_nH_{2n-2}COOH$;

C $C_nH_{2n+1}COOH$;

D $C_nH_{2n}COOH$.

2. Чим відрізняються насичені і ненасичені карбонові кислоти ?

A загальними формулами;

B кількістю атомів Карбону;

C кратністю зв’язків;

D кількістю функціональних груп.

Тестові завдання

3. Для ненасичених карбонових кислот характерні види ізомерії:

A структурна, оптична, положення функціональної групи

B структурна, положення кратного зв'язку, просторова;

C оптична, просторова, положення кратного зв'язку;

D структурна, положення функціональної групи, скелетна.

4. Взаємодією металічного цинку на 2,3-дихлорпропіонову кислоту можна отримати:

A кротонову кислоту;

B бурштинову кислоту;

C малонову кислоту;

D акрилову кислоту.

Тестові завдання

5. Ненасичені карбонові кислоти у порівнянні з насиченими:

A проявляють більш кислотні властивості;

B проявляють менш кислотні властивості;

C проявляють основні властивості;

D проявляють подвійні властивості.

6. При дії на олеїнову кислоту оксидів нітрогену вона перетворюється у:

A стеаринову кислоту;

B малонову кислоту;

C елаїдинову кислоту;

D амід олеїнової кислоти.

Тестові завдання

7. Під час гідратації ненасичені карбонові кислоти утворюють:

A двохосновні карбонові кислоти;

B спирти;

C оксокислоти;

D кетони.

8. При приєднанні амоніаку до акрилової кислоти утвориться:

A амід акрилової кислоти;

B α-амінооцтова кислота;

C β-амінооцтова кислота;

D амід оцтової кислоти.

Тестові завдання

9. Дайте назву сполуці $CH_2 = CH – CH(C_2H_5) – CH_2 – COOH$:

A 3-етил-5-пентінова кислота;

B 3-метил-5-пентанова кислота;

C 3-етил-5-пентанова кислота;

D 3-етил-5-пентенова кислота.

10. До вищих ненасичених карбонових кислот відноситься:

A кротонова кислота;

B малеїнова кислота;

C олеїнова кислота;

D фумарова кислота.

Тема 16. Гідроксикарбонові кислоти

План

1. Класифікація
2. Види ізомерії. Номенклатура
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивні вправи

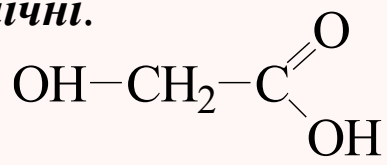
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 226-292.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 457-478.
3. Кононський О. І. (2003) Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 339-361.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 420-432.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 412-424.

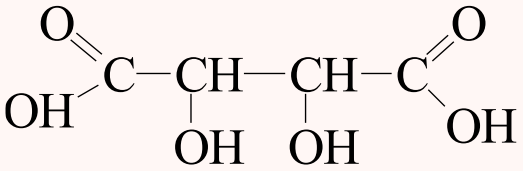
Класифікація

Гідроксикислоти – органічні сполуки, молекули яких містять дві функціональні групи: карбоксильну та гідроксильну. Їх класифікують за наступними ознаками:

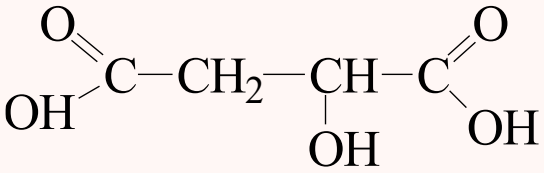
- ***за основністю***: розрізняють одно-, двох- та багатоосновні кислоти
- ***за атомністю,*** тобто кількістю гідроксогруп (включаючи гідроксогрупу, яка входить до складу карбоксильної групи) розрізняють двох-, трьох- та багатоатомні оксикислоти.
- за природою вуглеводневого радикалу, з яким зв'язані окси- і карбоксильні групи, гідроксикислоти поділяють на ***аліфатичні*** (насичені і ненасичені), ***ароматичні, гетероциклічні***.



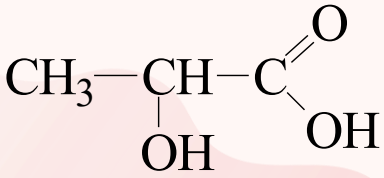
гліколева кислота
одноосновна, двоатомна



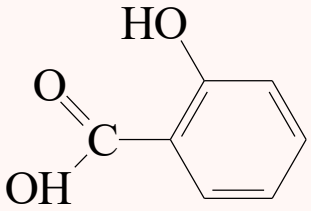
винна кислота
двоосновна, триатомна



яблучна кислота
двоосновна чотириатомна



молочна кислота
аліфатична

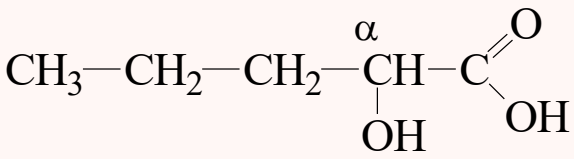


саліцилова кислота
ароматична

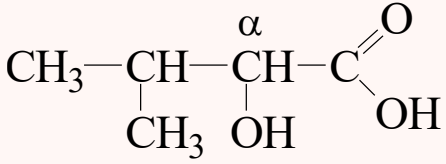
Види ізомерії

В гідроксикислотах зустрічаються такі види ізомерії:

1. Структурна ізомерія, що визначається будовою карбонового ланцюга

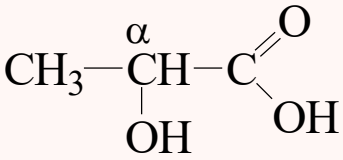


α-гідроксивалеріанова кислота

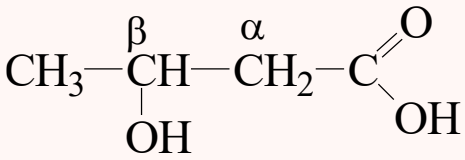


α-гідроксиізовалеріанова кислота

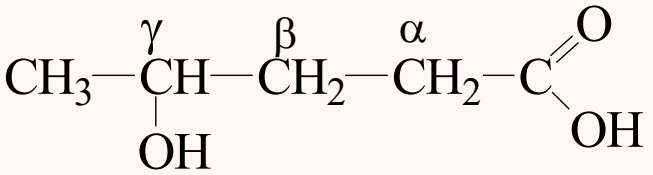
2. Ізомерія взаємного положення карбоксилу і гідроксилу (α, β, γ і т. ін.)



α-гідроксипропіонова кислота
молочна кислота



β-гідроксимасляна кислота



γ -гідроксивалеріанова кислота

Оптична ізомерія

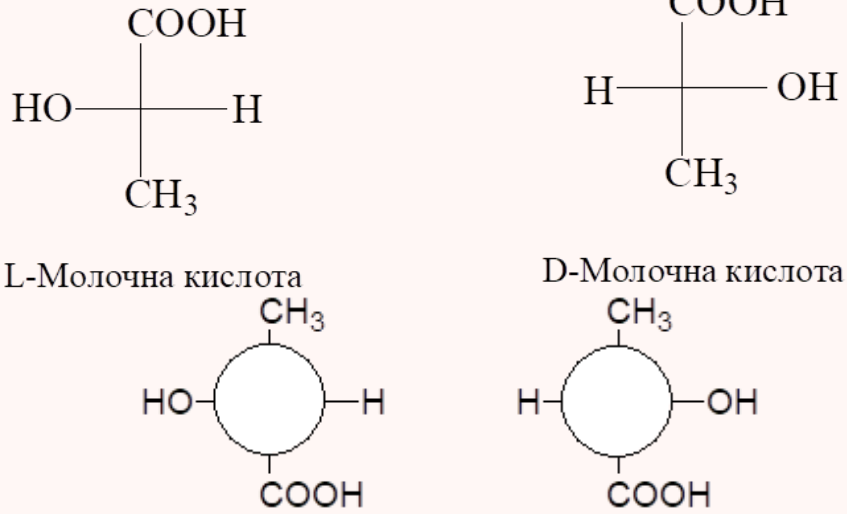
Відомо багато речовин, які здатні обертати (змінювати) площину поляризації світла, тобто відхиляти її вправо (за годинниковою стрілкою), або вліво (проти годинникової стрілки). Ця здатність речовин називається ***оптичною активністю***, а самі речовини, що мають таку здатність, називають ***оптично активними***. Оптично активні речовини існують у вигляді ***оптичних ізомерів***. Якщо світло пропустити крізь призму Ніколя, то ця призма пропустить тільки ті частинки світла, коливання яких відбувається у первинній площині. Таке світло називають ***поляризованим***. Площина, перпендикулярна до площини коливання частинок поляризованого світла, є площиною поляризації. α – ***кут обертання площини поляризації***. Величину кута обертання визначають на спеціальному приладі – ***поляриметрі (рис. 16.1)***.

Якщо речовина обертає площину поляризації праворуч називається ***правообертаючою*** (+), якщо ліворуч – ***лівообертаючою*** (-). Оптично активні речовини, як правило, містять ***асиметричні атоми Карбону***, які позначають зірочкою: C*. Асиметричним називається атом Карбону, сполучений з чотирма різними атомами або групами атомів. Молекули, які містять асиметричні атоми Карбону, несиметричні, тому що в них немає таких елементів, як центр і площина симетрії. Несиметричні молекули не можна сумістити з їх дзеркальним відображенням. Тому такі молекули називають ***хіральними***.

Рис. 16.1. Поляриметр

Оптична ізомерія

3. Оптична ізомерія. Гідроксикарбонові кислоти, наприклад, молочна кислота містять один хіральний атом Карбону:



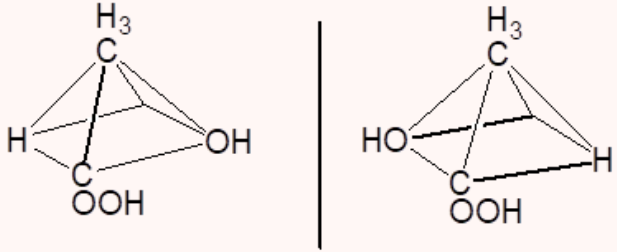
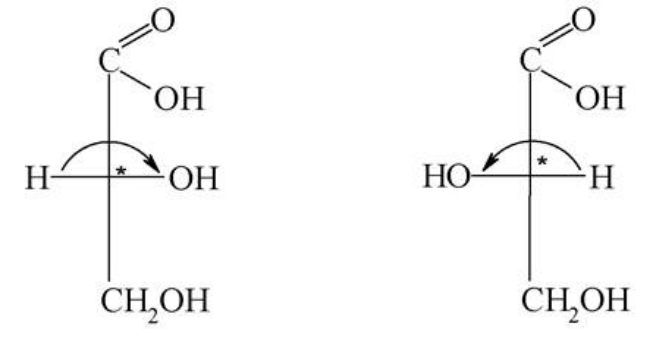


Рис. 16.2. Дзеркальне відображення моделей молекул (+)- і (-)- молочних кислот зображення за Ньюменом

Молекули з асиметричними атомами Карбон існують у вигляді правих (+)-форм (конфігурацій) і лівих (-)-форм (конфігурацій), тобто у вигляді ***стереоізомерів***, які відрізняються різним розміщенням лігандів у просторі навколо асиметричного атома С* (рис. 16.2). Правий і лівий стереоізомери дзеркально подібні між собою, але не сумісні (хіральні), або ***енантіоморфні***.

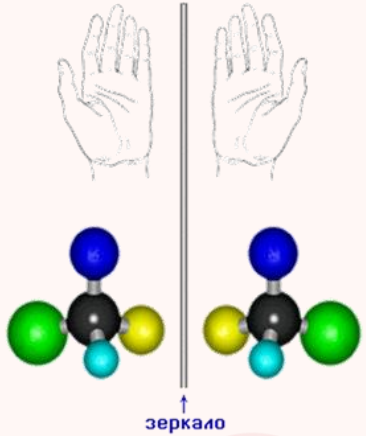
Оптична ізомерія

Для позначення конфігурації оптичних ізомерів використовують ***стереохімічну номенклатуру***. Великі літери D і L стали символами цієї номенклатури. До D-стереохімічного ряду належать споріднені до D-гліцеринового альдегіду (конфігураційний стандарт) сполуки з такою конфігурацією хірального центру, коли гідроксигрупа в проекції Фішера розташовується ***праворуч*** від вертикальної, а до L-ряду – ***ліворуч***:



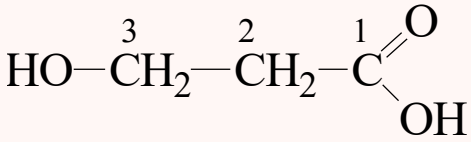
D-(+)-гліцериновий альдегід

L-(–)-гліцериновий альдегід

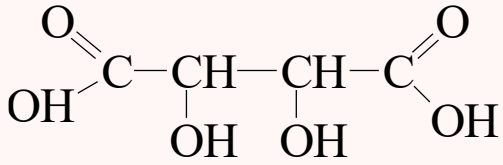


Номенклатура

За Міжнародною номенклатурою IUPAC назви гідроксикислот утворюють з назв відповідних карбонових кислот додаванням префікса ***гідрокси-***. Нумерація головного ланцюга починається з атома Карбону карбоксильної групи:

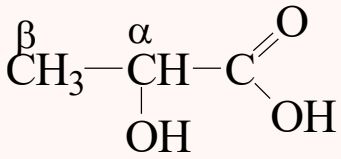


3-гідроксипропанова
гідроксибутандіова

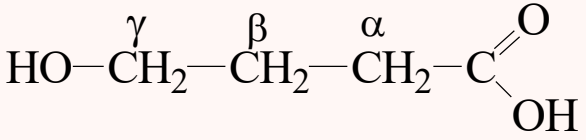


2,3-дигідроксибутандіова

Якщо користуються тривіальною назвою кислоти, тоді положення ОН-групи позначається літерами грецького алфавіту α, β, γ- тощо.



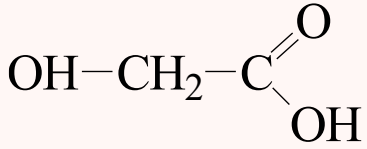
α-гідроксипропіонова
кислота



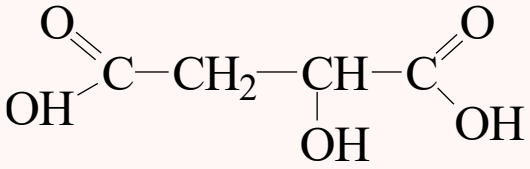
γ-гідроксимасляна
кислота

Номенклатура

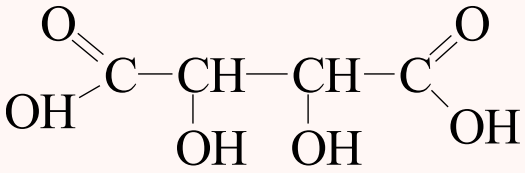
Крім того, для гідроксикислот часто застосовують тривіальні назви: гліколева, молочна, винна, яблучна тощо.



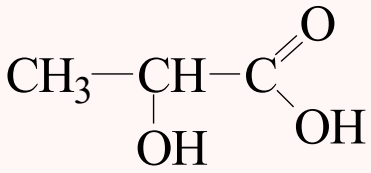
гліколева кислота



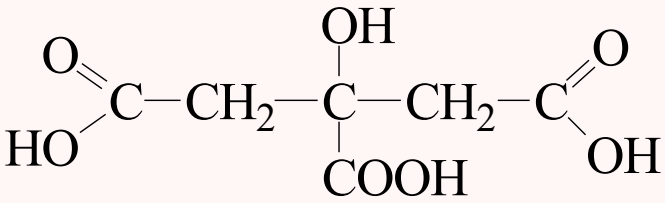
яблучна кислота



винна кислота



молочна кислота



лимонна кислота

Способи утворення

Одночасна присутність в гідроксикислотах гідроксильної і карбоксильної груп дозволяє отримувати ці сполуки як зі спиртів, так і кислот.

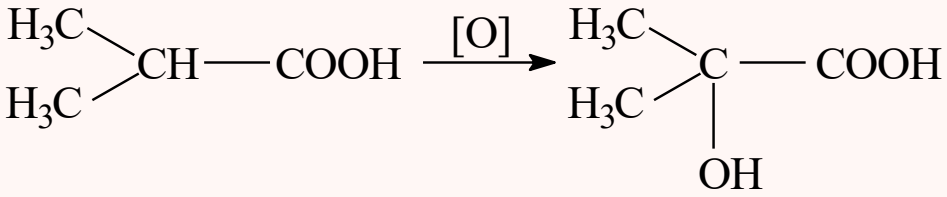
1. Окиснення гліколів

$$\underset{\text{етиленгліколь}}{H_2C(OH) - CH_2OH} + O_2 \rightarrow \underset{\text{гліколева кислота}}{H_2C(OH) - COOH} + H_2O$$

2. Дія лугів на α-галогенозаміщені кислоти. Реакція легко проходить при нагріванні α-галогенозаміщених кислот з водою або лугом:

$$CH_2Cl - COOH + H_2O \rightarrow CH_2(OH) - COOH + HCl$$

3. Окиснення кислот з третинним атомом Карбону, що знаходиться в α-положенні до карбоксилу, калій перманганатом



ізомасляна кислота α-оксиізомасляна кислота

Способи утворення

4. Ферментативне окиснення насичених кислот в β-положення

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH \xrightarrow{[O]} CH_3 - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

В останній час цей процес вдалось здійснити і дією на кислоти гідроген пероксидом. Значна частина гідроксикислот входить до складу природної сировини (наприклад, лактатна – в молоці, яблучна – в яблуках, тартратна – у винограді, лимонна – в лимонах, галова – в дубовій корі), звідки їх і одержують.

Деякі гідроксикислоти (лактатну, лимонну та ін.) отримують біотехнологічними методами, використовуючи певні мікроорганізми. Ці виробництва ґрунтуються на зброджуванні цукропродуктів (рафінадної патоки, меляси) – відходів цукрового виробництва.

Способи утворення

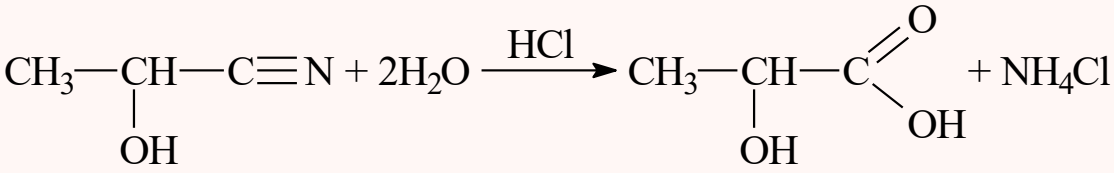
5. Бродіння моносахаридів. Молочну кислоту можна отримати за допомогою молочнокислого бродіння моносахаридів, яке здійснюють молочнокислі бактерії *Bacillus Debruckii*:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3 - CHOH - COOH.$$

глюкоза лактатна кислота

Основну масу гідроксикислот для промислових потреб одержують методами хімічного синтезу.

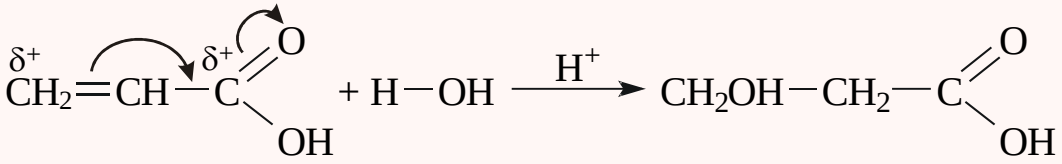
6. Гідроліз оксинітрилів. Вихідною речовиною є оксинітрил, нітрильна група молекули якого в кислому середовищі перетворюється на карбоксильну:



оксинітрил лактатна кислота

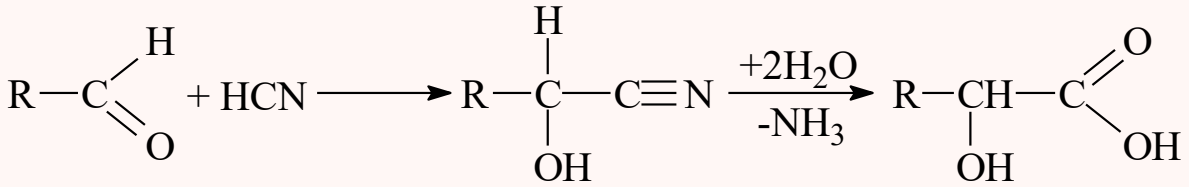
Способи утворення

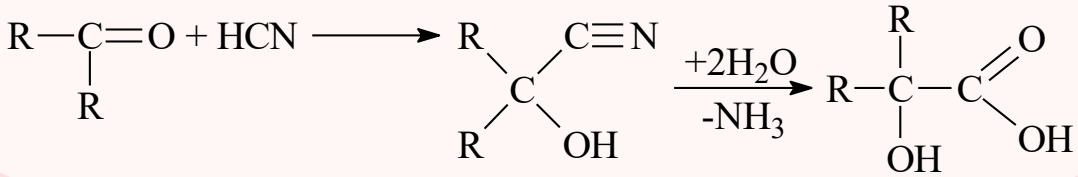
7. Гідратація ненасичених кислот. Реакцію проводять у кислому середовищі:



акрилова кислота — 3-гідроксипропанова кислота

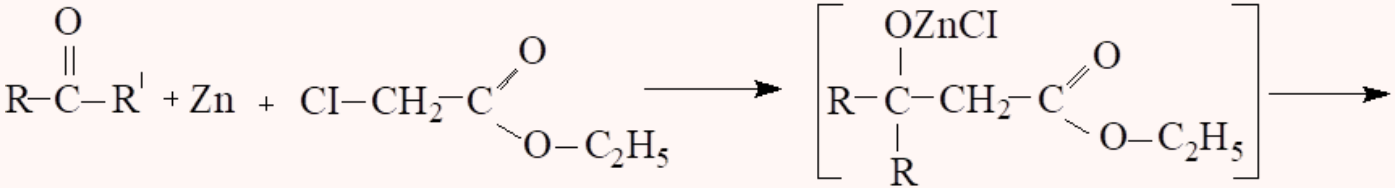
8. Одержання із альдегідів і кетонів. На відповідні альдегіди і кетони діють ціанідною кислотою, при цьому утворюються оксинітрили, які омилюють, одержуючи відповідні гідроксикислоти:

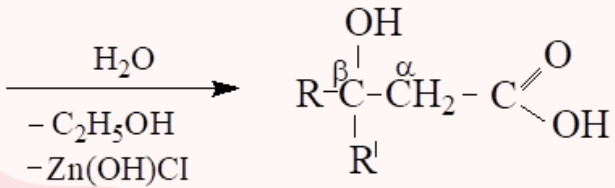


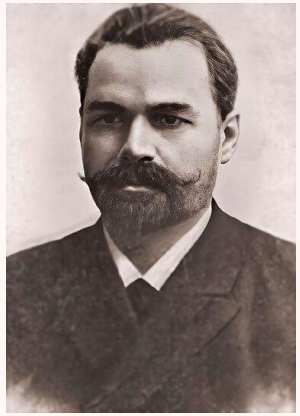


Способи утворення

9. β-гідроксикислоти зручно отримувати реакцією С.Реформатського (1889 р.), який встановив, що складні ефіри α-галогенокарбонових кислот при наявності цинку взаємодіють з карбонільними сполуками і утворюють складні ефіри β-гідроксикислот. Останні омиленням можна легко перетворити на β-гідроксикислоти. У цій реакції як проміжні продукти спочатку утворюються цинкоорганічні сполуки, які потім реагують з карбонільними сполуками:







Реформатський Сергій Миколайович (21.03.1860-28.07.1934 рр.) хімік-органік

Фізичні властивості

Одноосновні гідроксикислоти з невеликою молекулярною масою – це густі сиропо-дібні рідини, або тверді речовини. Двохосновні гідроксикислоти – кристалічні речовини. Оксикислоти краще розчиняються у воді, ніж відповідні їм карбонові кислоти, унаслідок додаткового утворення водневих зв'язків гідроксильними групами (прояв оптичної активності) завдяки наявності асиметричного атома Карбону, але обмежено розчиня-ються в ефірі та інших органічних розчинниках. Мають значно вищі температури плавлення і кипіння, ніж карбонові кислоти з такою самою кількістю карбонових атомів (табл. 16.1). Багато оксикислот виявляють оптичну активність.

Таблиця 16.1. Фізичні властивості гідроксикислот

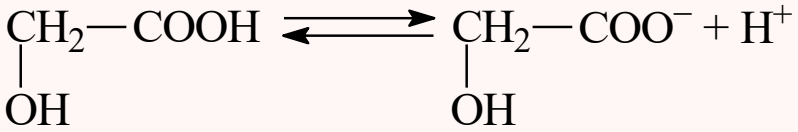
Назва	Формула	$T_{пл.}$, °C	Розчинність при 25°C г/100г H_2O
гліколева	$HOCH_2COOH$	80	сильно розчинна
(+)-молочна	$CH_2CH(OH)COOH$	53	
(±)-молочна	$CH_2CH(OH)COOH$	17	∞
(±)-α-оксимасляна	$CH_2CH_2CH(OH)COOH$	43	
(±)-мигдальна	$C_6H_5CH(OH)COOH$	120	22
(-)-гліцеринова	$HOCH_2CH(OH)COOH$		∞
(-)-яблучна	$HOOCCH_2CH(OH)COOH$	100	сильно розчинна
(±)-яблучна	$HOOCCH_2CH(OH)COOH$	130	138
(+)-винна	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	170	147
(-)-винна	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	170	147
(±)-винна	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	205	21
мезо-винна	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	140	167
лимонна	$HOOCCH_2CH(OH)(COOH)CH_2(COOH)$	153	240

Хімічні властивості

Гідроксикислоти – гетерофункціональні сполуки, молекули яких в своєму складі мають два типи функціональних груп: спиртові та карбоксильні. Тому для них характерні властивості карбонових кислот і спиртів. Карбоксильна і спиртова групи можуть брати участь у хімічних реакціях окремо, незалежно одна від одної, або одночасно. Разом з цим відчувається взаємний вплив цих груп у багатьох реакціях.

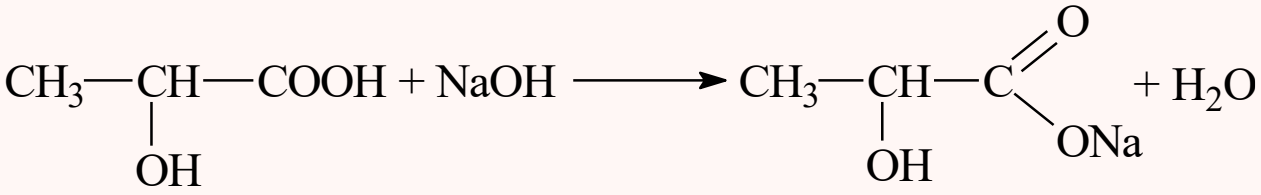
Гідроксикислоти мають більш яскраво виражені кислі властивості, ніж звичайні карбонові кислоти. Так, гліколева кислота ($К_а = 1{,}48 \cdot 10^{-4}$) більш сильна за ацетатну ($К_а = 0{,}176 \cdot 10^{-4}$), лактатну ($К_а = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$) і пропанову ($К_а = 0{,}134 \cdot 10^{-4}$). При цьому спиртові групи впливають на дисоціацію карбоксилів. Гідроксикислоти як кислоти здатні вступати у більшість реакцій, типових для карбонових кислот.

1. Дисоціація. Гідроксикислоти дуже легко дисоціюють на іони. Чим ближче спиртова група розміщена до гідроксилу карбоксильної групи, тим більш сильна кислота і тим більш сильно виражені її кислотні властивості:



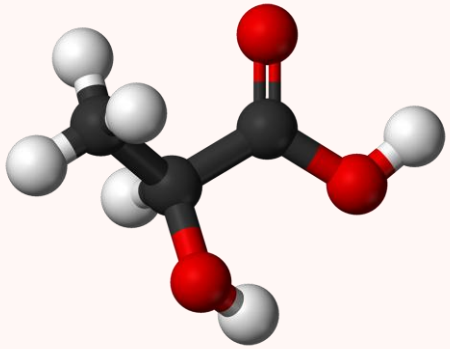
Хімічні властивості

2. Утворення солей. При взаємодії з лугами гідроксикислоти утворюють солі:

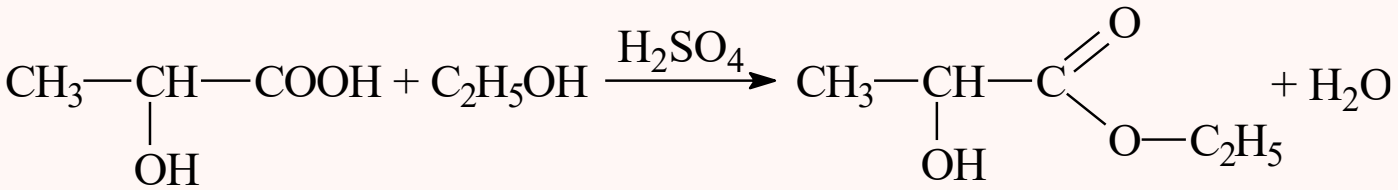


лактатна кислота

натрій лактат



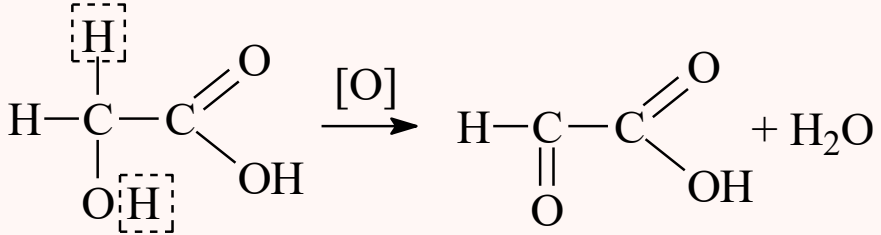
3. Реакція етерифікації. При заміщенні атому Гідрогену гідроксилу у карбоксильній групі на радикал у кислому середовищі гідроксикислоти утворюють естери:



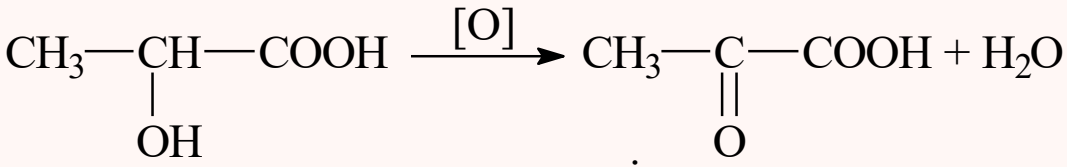
етиллактат

Хімічні властивості

4. Реакція окиснення. На відміну від карбонових гідроксикислоти легко вступають в реакцію окиснення. При наявності в молекулі гідроксикислоти первинної групи –ОН внаслідок окиснення утворюються альдегідокислоти, вторинної – кетокислоти:



гліколева кислота — гліоксилова кислота



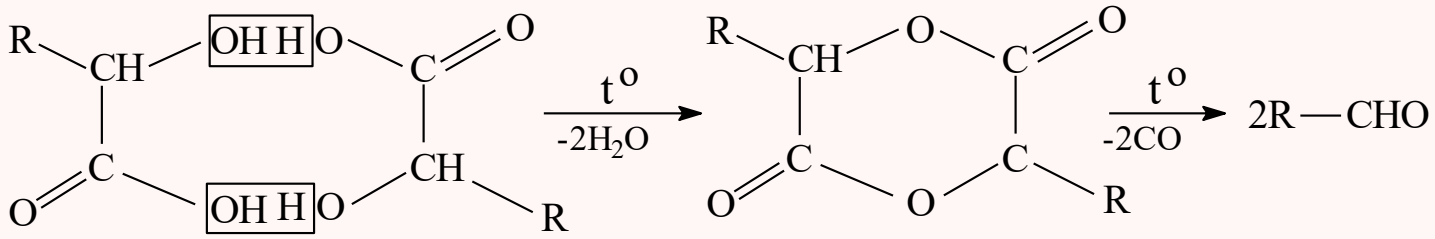
лактатна кислота — піровиноградна кислота

Крім вже відомих реакцій карбоксильної та гідроксильної груп, оксикислоти проявляють також ряд властивостей, які обумовлені взаємодією функціональних груп. Вирішальне значення у цьому випадку має відносне розташування обох груп.

Хімічні властивості

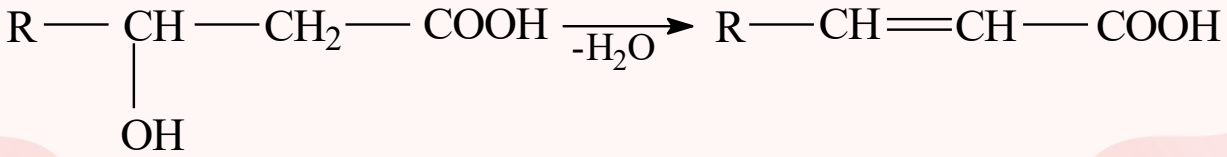
5. Відношення до нагрівання. При підвищених температурах оксикислоти дегідратуються різними способами.

α-гідроксикислоти в результаті між молекулярного відщеплення води дають ***лактиди:***



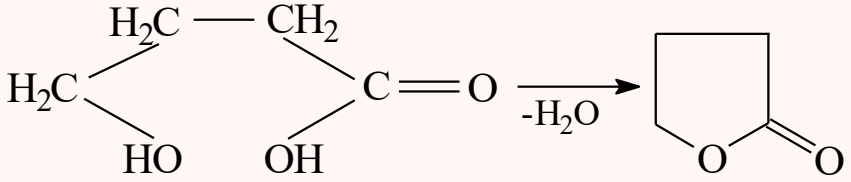
3,6-діалкіл-1,4-діоксодіон-2,5

β-оксикислоти підлягають внутрішньомолекулярній дегідратації і перетворюються в α,β-ненасичені кислоти:



Хімічні властивості

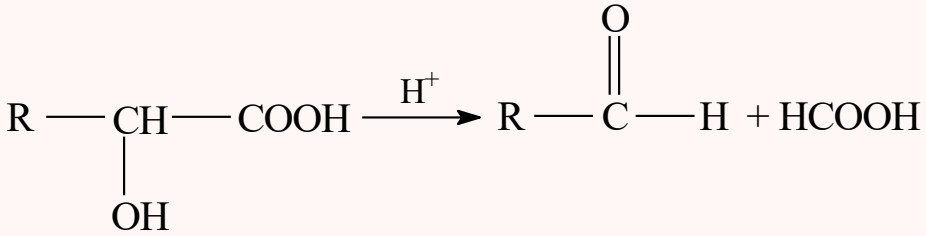
Із ***γ- і δ-гідроксикислот*** з відщепленням води від гідроксильної і карбоксильної груп утворюються внутрішні естери, які називають відповідно γ- і δ-лактонами. Реакція часто проходить вже при простому підкисленні розчинів солей цих кислот:



γ-оксимасляна кислота (4-оксибутанова кислота)

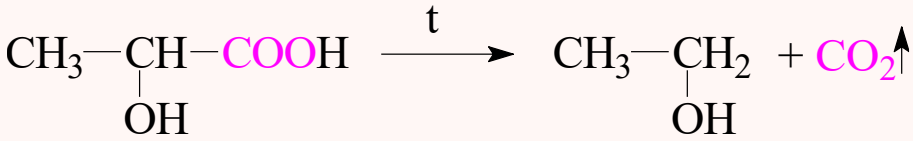
δ-бутиролактон (1,4-бутанолід)

6. Розщеплення α-гідроксикислот. При нагріванні з розбавленою сульфатною кисло-тою α-гідроксикислоти розкладаються з утворенням альдегідів і мурашиної кислоти:

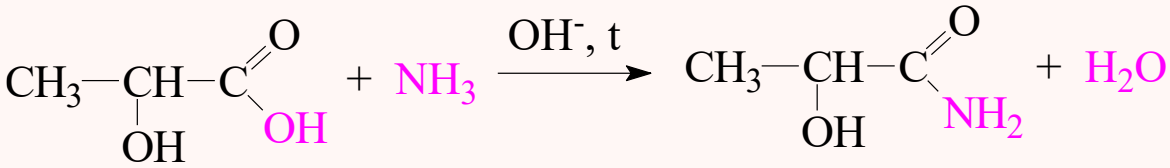


Хімічні властивості

7. Декабоксилювання

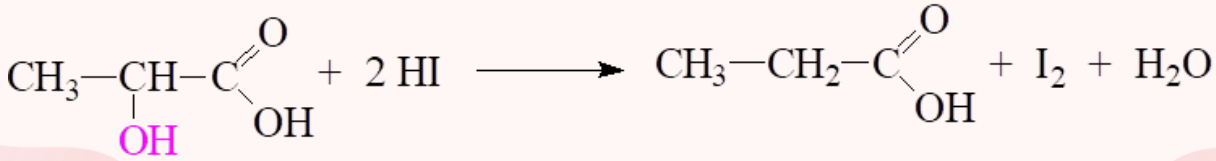


8. Взаємодія з амоніаком



9. Взаємодія з галогенідами фосфору

10. Відновлення йодидною кислотою з утворенням карбонових кислот



Окремі представники

Молочна кислота (α-гідроксипропіонова) **CH_3–CH(OH)–COOH** була відкрита у 1780 р. швецьким вченим-хіміком і фармацевтом К. Шееле у прокислому молоці, звідкіля вона і отримала свою назву. В подальшому було виявлено, що молочна кислота утворюється при квашенні овочів та плодів, при дозріванні сиру і т. ін. У 1832 р. Ю. Лібіх виділив цю кислоту із м'язів і назвав її м'ясо-молочною кислотою. Молочна кислота у м'язах є продуктом розщеплення тваринного крохмалю (глікогену).

Яблучна кислота (оксіянтарна) **HOOC–CH(OH)–CH_2–COOH** міститься у яблуках кислих сортів, агрусі і барбарисі, горобині, фруктових соках.

Лимонна кислота **HOOC–CH_2–C(OH)(COOH)–CH_2–COOH** міститься в помітних кількостях в багатьох рослинах, в сокові недозрілих лимонів її до 7%. В її молекулі три карбоксильні групи і один спиртовий гідроксил:

Винна кислоти (діоксибурштинова кислота) **HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH** поширена природна сполука. У значній кількості вона міститься в кислому соку багатьох фруктів, наприклад, у виноградному соку. D-винну кислоту отримують дією мінеральних кислот на її кислу калійну сіль (винний камінь), що утворюється при бродінні виноградного соку.

Тестові завдання

1. Які з наступних сполук можуть мати оптичні ізомери:

A $CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2OH$;

B $CH_3 – CH_2 – CHOH – CH_3$;

C $HO – CH_2 – CHOH –CHO$;

D $HOOC – CH_2 – CHBr – COOH$.

2. Оксигрупи в 3-оксипропановой кислоті відносяться до:

A донорних замісників;

B акцепторних замісників;

C донорно-акцепторних замісників;

D нейтральних замісників.

3. Лимонна кислота:

A триосновна одноатомна;

B триосновна трьохатомна;

C триосновна двохатомна;

D триосновна четирьохатомна.

Тестові завдання

4. Саліцилову кислоту отримують, використовуючи синтез:

A Кольбе; **C** Кольбе-Шмидта;

B Штреккера; **D** Реформатского.

5. При отриманні 2-оксибутанової кислоти за оксинітрильним синтезом використовують:

A етаналь; **C** пропаналь;

B бутаналь; **D** пропанон-2.

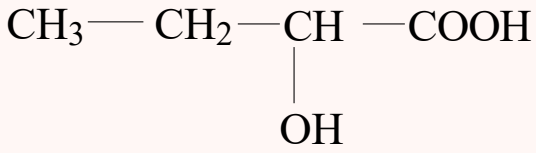
6. Групу – ОН у саліциловій кислоті можна визначити за реакцією із:

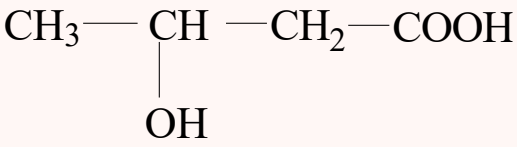
A реактивом Фелінга; **C** реактивом Толленса;

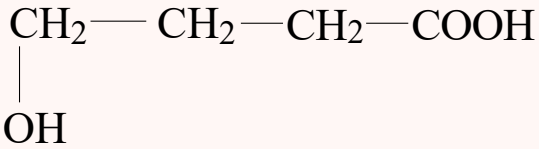
B $FeCl_3$; **D** $Ba(OH)_2$.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. Яку із кислот отримують за способом Реформатського?

1 

2 

3 

A 1 **B** 2;

C 3; **D** усі перелічені.

Тестові завдання

8. При отриманні 3-оксипропанової кислоти з ненасиченої кислоти, реакція протікає:

A за правилом Марковникова;
C всупереч правилу Марковникова;
B за правилом Зайцева;
D всупереч правилу Зайцева.

9. При нагріванні 2-оксибутановой кислоти утворюється:

A лактид;
C лактон;
B лактам;
D дикетопіперазин.

10. При взаємодії гідроксикислоти з амоніаком реакція протікає за:

A групою – ОН;
B за групою СООН;
C за двома групами;
D не йде ні за однією групою.

Тема 17. Оксокарбонові кислоти

План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Номенклатура та ізомерія
4. Способи утворення
5. Фізичні властивості
6. Хімічні властивості
7. Кето-єнольна таутомерія
8. Окремі представники
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: “Федорченко А.А.”. С. 226-230.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 494-506.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 367-363.

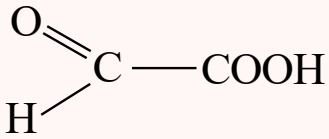
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 432-440.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 412-428.

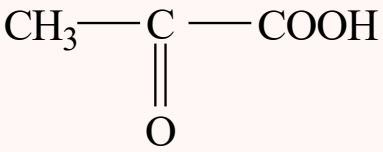
Теоретичні основи. Класифікація

Оксокислотами (альдегідокислотами і кетокислотами) називають такі карбонові кислоти, в молекулах яких міститься оксогрупа (альдегідна чи кетонна).

Найпростішими представниками оксокислот є гліоксалева та піровиноградна кислоти:

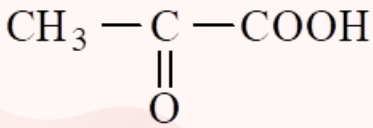


гліоксалева кислота

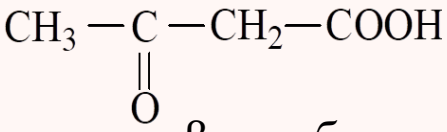


піровиноградна кислота

В залежності від взаємного розташування карбоксильної і альдегідної чи кетонної груп розрізнюють α-, β-, γ- та ін. оксокислоти:



α-кетопропіонова кислота



β-кетобутиратна кислота

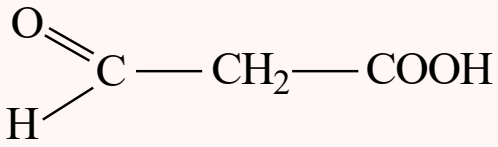
Номенклатура

Для найменування альдегідо- і кетокислот часто використовують емпіричні назви, наприклад:

$CH_3 – CO – COOH$ — піровиноградна кислота

$CH_3 – CO – CH_2 – COOH$ — ацетооцтова кислота

За Міжнародною номенклатурою IUPAC назву оксокислот складають із префікса “***оксо***” з вказівкою номера атома Карбону (табл. 17.1), з яким пов’язаний Оксиген карбоксильної групи (атом Карбону карбоксильної групи позначається першим номером) і система-тичної назви відповідних карбонових кислот:



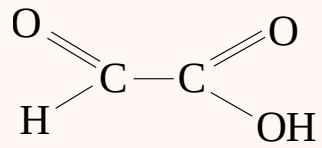
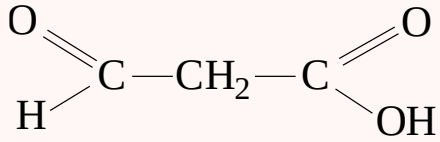
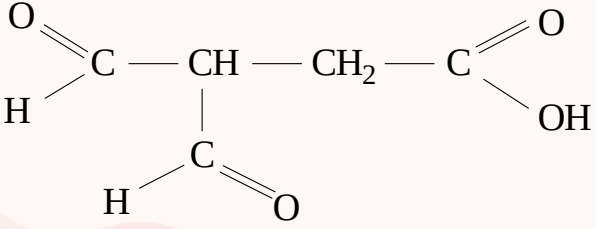
3-оксопропанова кислота

$CH_3 – CO – CH_2 – COOH$

3-оксобутанова кислота

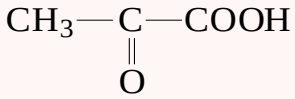
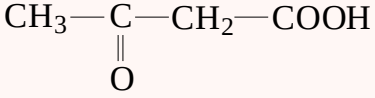
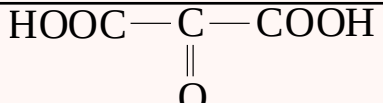
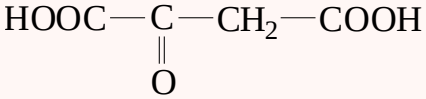
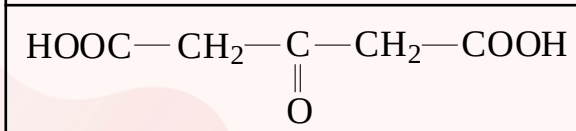
Номенклатура

Таблиця 17.1. Номенклатура оксокарбонових кислот

Формула	Номенклатура IUPAC	Тривіальні назви	Історичні назви
Альдегідокислоти			
	2-оксоетанова	формілмурашина	гліоксилова
	3-оксопропанова	формілоцтова	малональдегідна
	2-метаноїлбутандіова	формілбурштинова	–

Номенклатура

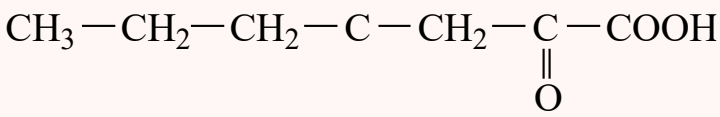
Таблиця 17.1. Номенклатура оксокарбонових кислот

Формула	Номенклатура IUPAC	Тривіальні назви	Історичні назви
Кетокислоти			
	2-оксопропанова	α-кетопропіонова	піровиноградна
	3-оксобутанова	β-кетобутиратна	ацетооцтова
	оксопропандіова	кетомалонова	мезоксалева
	2-оксобутандіова	кетобурштинова	щавлевооцтова
	3-оксопентандіова	β-кетоглутарова	ацетондикарбонова

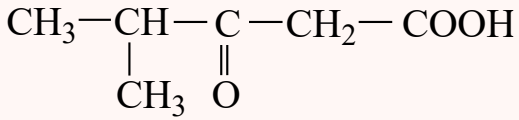
Ізомерія

Для альдокислот характерна структурна ізомерія, а для кетокислот, крім цього – ізомерія положення кетогрупи.

1. Структурна ізомерія

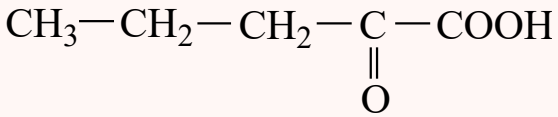


3-оксогексанова кислота

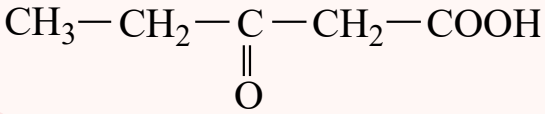


3-оксо-4-метилпентанова кислота

2. Ізомерія положення кетогрупи



2-оксопентанова кислота

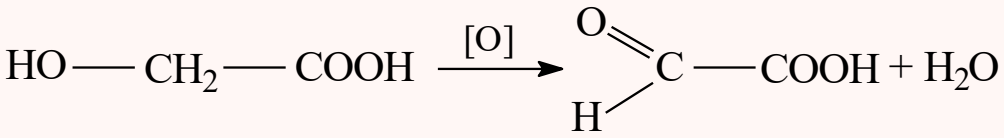


3-оксопентонова кислота

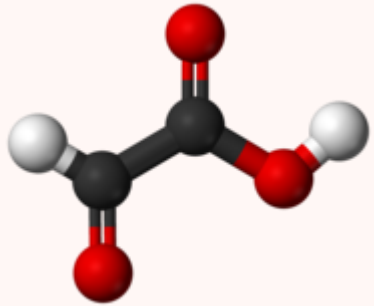
Способи утворення

Оксокислоти можна отримувати із сполук, які містять в молекулі одну із функціональних груп (оксо- або карбоксильну групу).

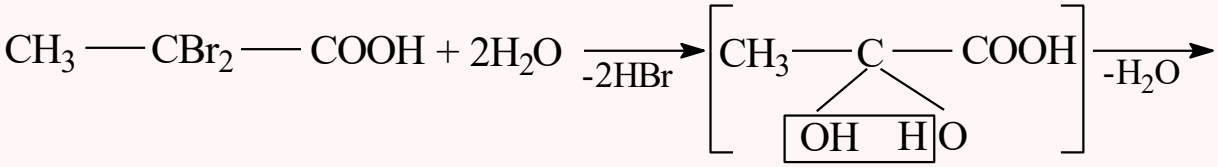
1. Окиснення оксикислот

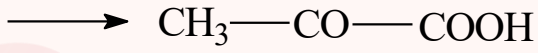


гліоксалева кислота

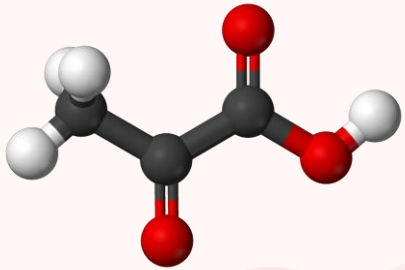


2. Гідроліз дигалогенозаміщених карбонових кислот



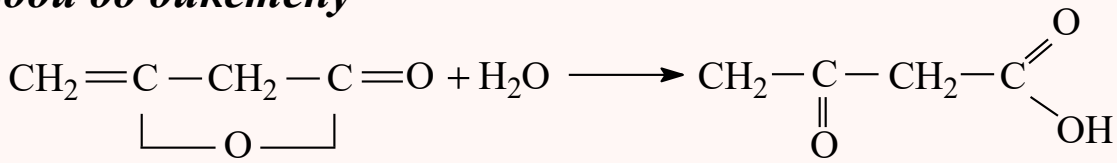


піровиноградна кислота

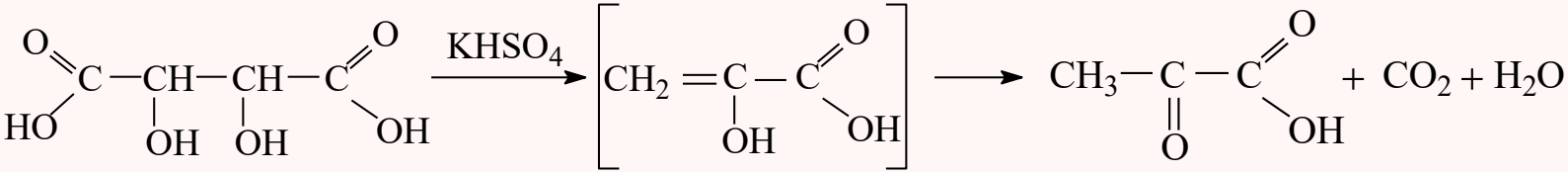


Способи утворення

3. Приєднання води до дикетену



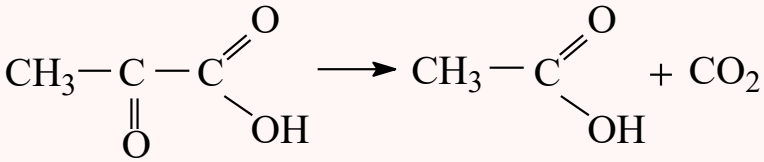
4. Нагрівання вихідних продуктів



виноградна кислота

кетопропіонова, піровиноградна
2-оксопропанова кислота

Піровиноградна кислота при подальшому нагріванні втрачає ще одну молекулу карбон (IV) оксиду і перетворюється на оцтовий альдегід:

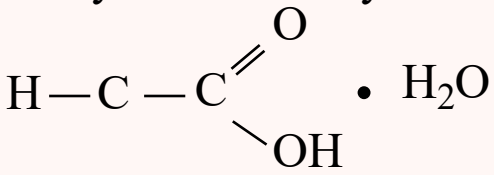


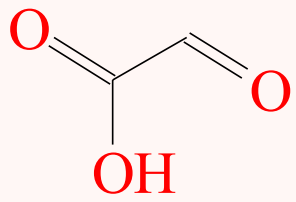
Реакція декарбоксилювання при нагріванні характерна і для інших α-кетокислот.

Фізичні властивості

Найпростіші альдегідо- і кетокислоти – рідкі речовини з приємним запахом.

Під впливом карбоксильної групи альдегідна група в молекулі гліоксалевої кислоти сильно поляризована, тому кислота існує тільки у вигляді гідрату:

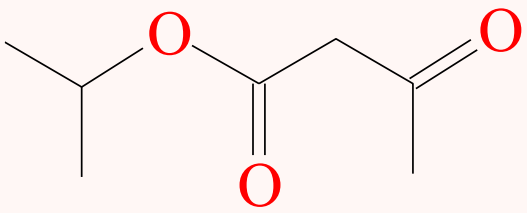


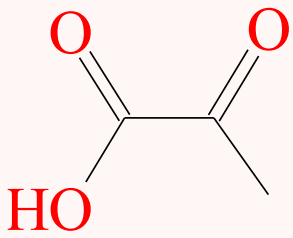


Пировиноградна кислота має т. пл. – 13,6°С, т. кип. – 165°С.

Ацетооцтова кислота – безбарвна, в’язка рідина з т. кип. < 100 ° С, не кристалізується.

Пировиноградна та ацетооцтова кислоти киплять із розкладанням.



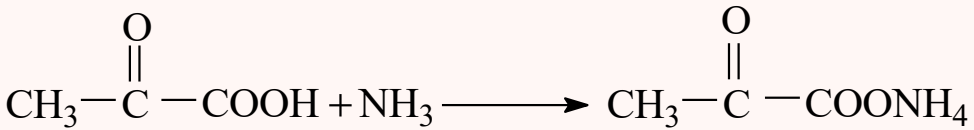


Хімічні властивості

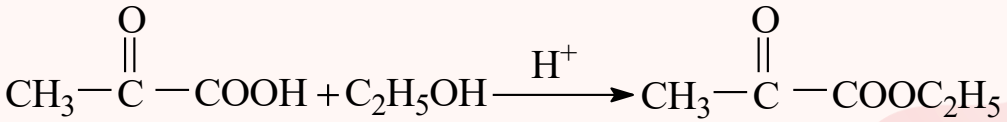
Альдегідо- та кетокислоти виявляють усі характерні властивості карбонових кислот і одночасно дають реакції, властиві альдегідам та кетонам. Як карбонові кислоти, вони здатні утворювати солі, галогенангідриди, естери, ангідриди кислот. Маючи у складі своїх молекул карбонільну групу, вони здатні утворювати оксими, гідразони, ціангідрини тощо. Взаємний вплив даних груп одна на одну внаслідок індукційного та мезомерного ефектів підвищує їх реакційну здатність: підсилює електрофільність карбонільного Карбону альдегідної групи і збільшує кислотність карбоксильної, тому оксокислоти сильніші, ніж відповідні гідроксикислоти.

I. Реакції за участю карбоксильної групи

1. Утворення солей



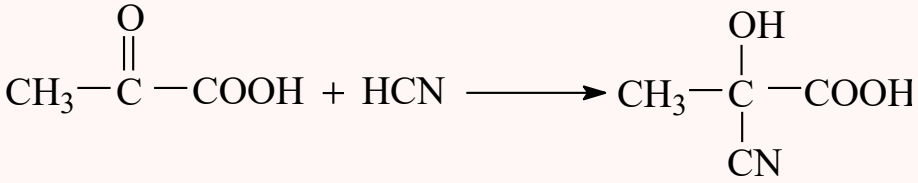
2. Утворення естерів



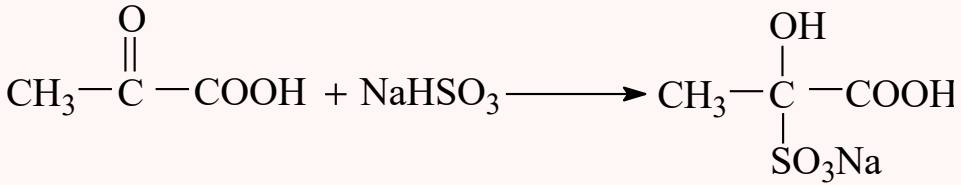
Хімічні властивості

II. Реакції за участю карбонільної групи

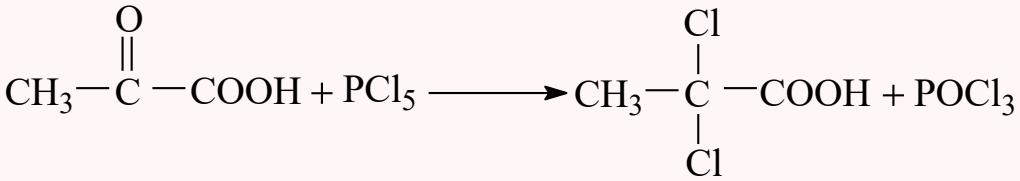
4. Взаємодія з ціанідною кислотою



5. Утворення гідросульфітних похідних оксокислот

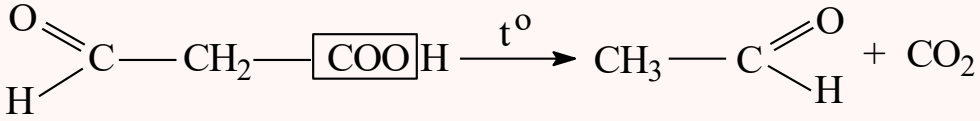


6. Дія галогенідів фосфору



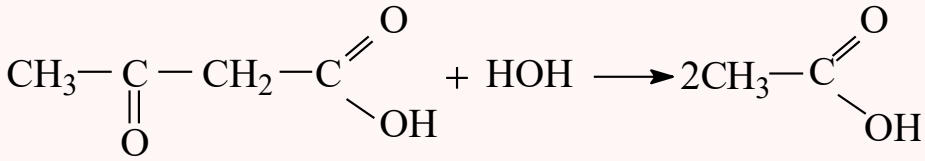
Хімічні властивості

7. Реакції розщеплення при нагріванні. Типовою реакцією α-кетокарбонових кислот є їх декарбоксилювання під час нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою, при цьому вони перетворюються на альдегід:

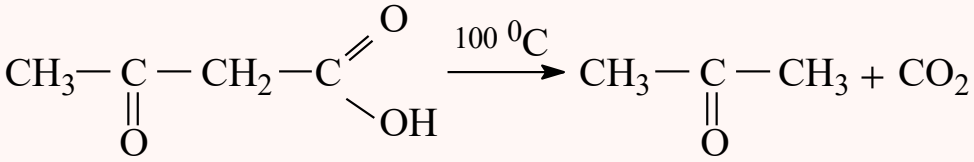


Легко піддаються декарбоксилюванню β-оксокислоти. При цьому може відбуватись кислотне чи кетонне розщеплення:

кислотне розщеплення

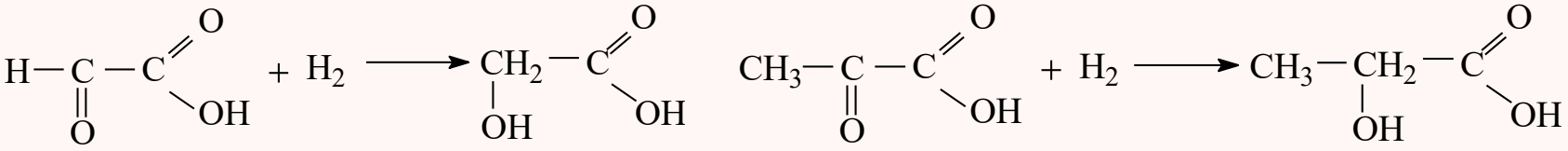


кетонне розщеплення



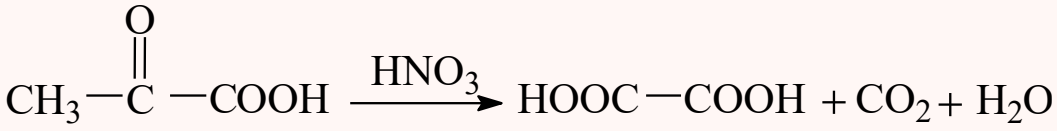
Хімічні властивості

8. Реакція відновлення. При окисненні альдегідокислот і кетокислот вони перетворюються на гідроксикарбонові кислоти:



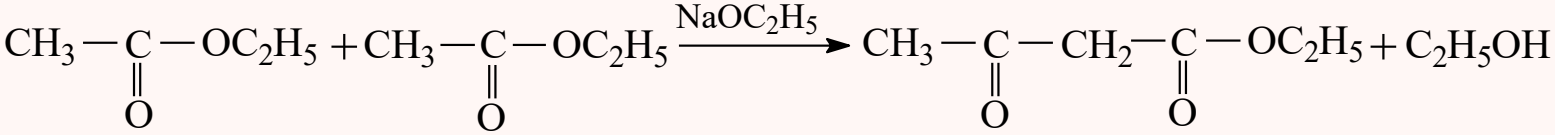
гліоксалева кислота — гліколева кислота; пировиноградна кислота — молочна кислота

9. Окиснення. Альдегідокислоти при окисненні перетворюються у двоосновні карбонові кислоти. Наприклад, піровиноградна кислота окиснюється нітратною кислотою до оксалатної кислоти:

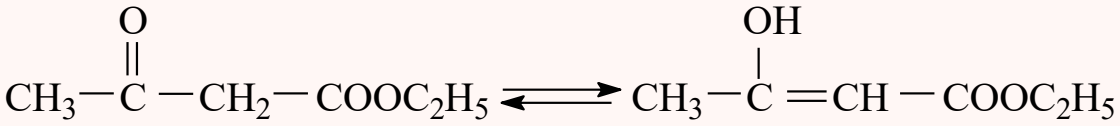


Хімічні властивості

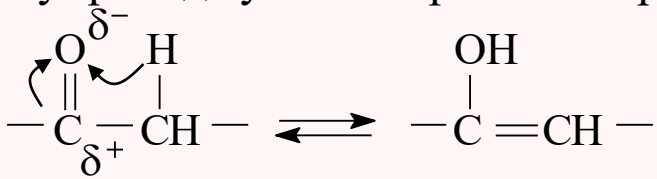
На відміну від кислот, складні ефіри β-оксокислот є досить стійкими сполуками. Важливе значення в органічному синтезі має етиловий ефір ацетооцтової кислоти (ацетооцтовий ефір), який отримують з етилацетату за ***конденсацією Л. Кляйзена:***



Ацетооцтовий ефір може існувати в двох ізомерних формах – ***кетонній і єнольній:***



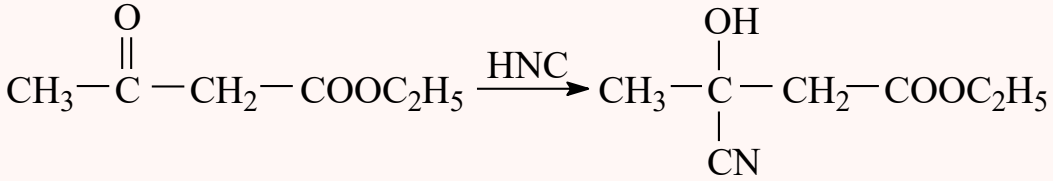
Таке співіснування двох ізомерних форм, що знаходяться у рівновазі і здатних спонтанно переходити одна в одну, називається рівноважно-динамічною ізомерією, або ***таутомерією***. Форми, що переходять одна в одну, називаються ***таутомерами.*** Кето-єнольна таутомерія супроводжується переносом протона:



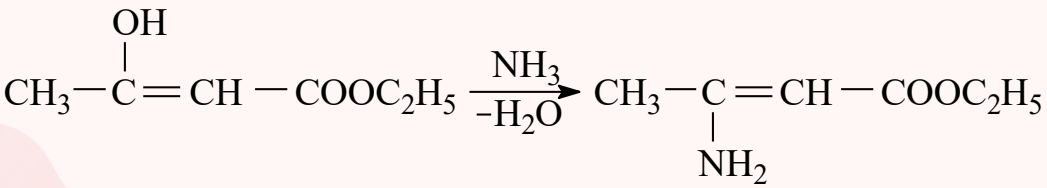
Кето-єнольна таутомерія

За звичайних умов при кімнатній температурі, ацетооцтовий ефір містить 92,3% кетонної і 7,4 єнольної форм єнольне угрупування на 92,2 кДж/моль менш вигідне, ніж кетонне). Тому звичайний ацетооцтовий ефір дає реакції як кетонної, так і єнольної форм, тобто виявляє подвійну природу:

Реакції кетонної форми:



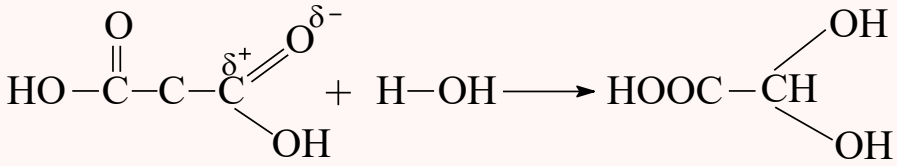
Реакція єнольної форми:



Кляйзен Людвіг Райнер
(14.01.1851 – 05.01.1930 рр.)
німецький хімік-органік

Окремі представники

Гліоксалева кислота (гліоксилова) OHC-COOH – найпростіша альдегідокислота, яка існує у вигляді сироподібної рідини з температурою кипіння 371 К. Відома лише у вигляді гідрату, що пов'язане з високою поляризацією альдегідної групи (під впливом карбоксильної групи):



Гліоксалева кислота міститься у недозрілих фруктах. Її можна використовувати для отримання винної кислоти.

Піровиноградна кислота (2-оксопропанова) CH_3-CO-COOH – перший представник кетонокислот. Ця рідина, добре розчинна у воді, температура кипіння 438 К, з запахом оцтової кислоти. Широко розповсюджена в природі. Піровиноградна кислота відіграє важливу роль в процесі обміну речовин (при розкладі та біосинтезі амінокислот білка).

Тестові завдання

1. Оксокарбонові кислоти містять такі функціональні групи:

A гідроксильну і карбоксильну;

B карбонільну і карбоксильну;

C дві карбоксильні групи;

D карбонільну та гідроксильну.

2. Для оксокарбонових кислот характерна ізомерія:

A структурна та ізомерія положення;

B структурна та оптична;

C оптична та стереоізомерія;

D тільки ізомерія положення.

Тестові завдання

3. Одним із методов добування оксокарбонових кислот є:

A відновлення оксикислот;

B окиснення дикарбонових кислот;

C окиснення оксикислот;

D гідроліз оксикислот.

4. Внаслідок взаємного впливу карбонільної та карбоксильної груп:

A оксокарбонові кислоти сильніші, ніж звичайні карбонові;

B оксокарбонові кислоти слабкіші, ніж звичайні карбонові;

C оксокарбонові кислоти проявляють слабкі кислотні властивості;

D оксокарбонові кислоти проявляють слабкі основні властивості.

Тестові завдання

5. При декарбоксилюванні піровиноградної кислоти утворюється:

A пропіонова кислота;

B бутанова кислота;

C пропіоновий альдегід;

D оцтовий альдегід.

6. При відновленні піровиноградної кислоти утворюється:

A масляна кислота;

B виноградна кислота;

C молочна кислота;

D оцтова кислота.

Тестові завдання

7. Конденсацією Кляйзена отримують:

A ацетопропановий ефір;

B ацетооцтовий ефір;

C диметиловий ефір;

D ацетобензиловий ефір.

8. Альдегідокислоти при окисненні перетворюються у:

A карбонові кислоти;

B дикарбонові кислоти;

C спирти;

D альдегіди.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Піровиноградна кислота має назву згідно номенклатури IUPAC:

A 2-оксопропанова кислота;

B 2-гідроксопропанова кислота;

C 3-оксопропанова кислота;

D 3-оксобутанова кислота.

10. До альдегідокислот відноситься:

A гліоксилова кислота;

B піровиноградна кислота;

C ацетооцтова кислота;

D мезоксалева кислота.

Тема 18.
Прості ефіри.
Етери

План

1. Теоретичні основи
2. Номенклатура. Ізомерія
3. Способи утворення
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 102-106.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 341-356.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 197-200.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 271-275.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 248-250.

Теоретичні основи. Номенклатура

Простими ефірами (етерами) називають похідні спиртів, що утворюються внаслідок заміщення атомів Гідрогену гідроксильної групи спирту на вуглеводневий радикал. Загальна формула етерів: **R–O–R** або **R–O–R'**. У першому випадку обидва радикали однакові, а у другому – різні. Етери з різними радикалами називаються ***змішаними ефірами***. За загальною формулою $\mathbf{C_nH_{2n+2}O}$ ефіри ізомерні спиртам.

Етери зазвичай називають за назвами вуглеводневих радикалів, пов'язаних з атомом Оксигену додаючи слово ефір. Якщо радикали однакові, тоді перед назвою додають префікс ***ди-***. За Міжнародною номенклатурою IUPAC етери називають за назвою насиченого вуглеводню, з яким пов'язана алкоксигрупа (R–O–):

$CH_3–O–CH_3$	диметиловий ефір, метоксиметан
$CH_3–O–CH_2–CH_3$	метилетиловий ефір, метоксиетан
$CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_2–CH_3$	етилпропіловий ефір, 1-етоксипропан

Номенклатура. Ізомерія

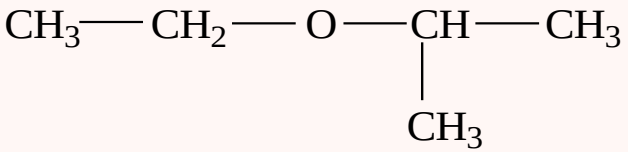
Деякі етери мають тривіальні назви:

$C_6H_5–OCH_3$ анізол, $C_6H_5O–C_2H_5$ фенетол, $2\text{-}CH_3OC_6H_4OH$ гваякол

Окрім ***структурної ізомерії***, обумовленої будовою вуглеводневих радикалів, наприклад:

$CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_2–CH_3$

етилпропіловий ефір



етилізопропіловий ефір

у етерів є ще один вид структурної ізомерії, який називається ***метамерією***:

$CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$

діетиловий етер

$CH_3–O–CH_2–CH_2–CH_3$

метилпропіловий етер

Метамерами є ізомерні етери, що відрізняються один від одного положенням атома Оксигену в молекулі.

Способи утворення

1. Міжмолекулярна дегідратація спиртів під впливом сульфатної кислоти. Реакція протікає у дві стадії: спочатку утворюється етилсульфатна кислота, потім реагує друга молекула спирту з утворенням діетилового етеру:

$$C_2H_5{-}OH + HO{-}SO_2OH \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}SO_2OH + H_2O$$

етилсульфатна кислота

$$C_2H_5{-}O{-}SO_2OH + C_2H_5{-}OH \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + OH{-}SO_2OH$$

діетиловий етер

Олександр Уільямсон (01.05.1824 – 06.05.1904 рр.) англійський хімік-органік

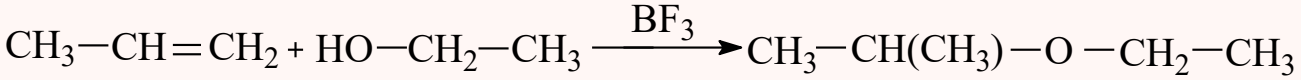
2. Реакція галогенопохідних вуглеводнів з алкоголятами (реакція О. Уільямсона):

$$CH_3{-}CH_2{-}ONa + JCH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3 + NaJ$$

Цим способом можна отримувати як симетричні, так і несиметричні прості ефіри.

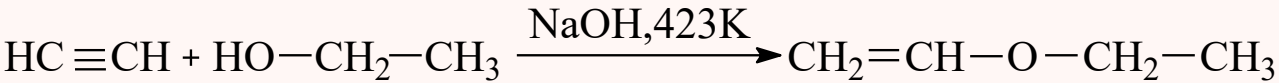
Способи утворення

3. Приєднання спиртів до алкенів у кислому середовищі в присутності трифтористого бору:

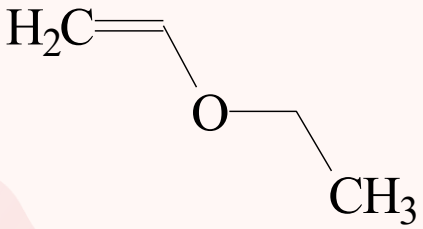


етилізопропіловий етер

4. Отримання ненасичених етерів при нагріванні ацетилену зі спиртами і твердим лугом під тиском 1,5-1,6 МПа (***реакція О. Фаворського і М. Шостаковського***):



вінілетиловий етер



Фізичні властивості

Два перших представники етерів, диметиловий і метилетиловий, при звичайних умовах – гази. Наступні декілька представників – рідини, які киплять при температурах значно більш низьких, ніж відповідні спирти.

Вищі етери – тверді речовини. Наприклад, етиловий спирт кипить при 351,3 К, а диметиловий етер (з тим самим молекулярним складом) – при 249 К, діетиловий етер – при 307 К. Це пов'язано з відсутністю водневого зв'язку між молекулами етерів.

Етери погано розчинні у воді, добре – в органічних розчинниках, мають характерний приємний запах.

Фізичні властивості етерів змінюються в залежності від молекулярної маси (таблиця 18.1).

Фізичні властивості

Таблиця 18.1. Фізичні властивості деяких простих ефірів

Назва	Структурна формула	Температура, К		Густина, d_4^{20}
		кипіння	плавлення	
Диметиловий	$CH_3–O–CH_3$	249	133	0,661
Діетиловий	$C_2H_5–O–C_2H_5$	307	157	0,714
Дипропіловий	$C_3H_7–O–C_3H_7$	364	151	0,736
Метилфеніловий	$C_6H_5–O–CH_3$	427	236	0,994
Дифеніловий	$C_6H_5–O–C_6H_5$	532	300	1,072

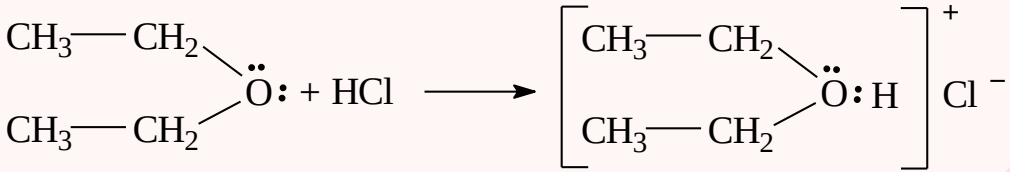
Хімічні властивості

Головною характерною особливістю простих ефірів є їх хімічна інертність. На відміну від складних ефірів вони не підлягають гідролізу. На холоді етери не взаємодіють з металічним натром та пентахлоридом фосфору, так як у їх молекулі відсутній активний атом Гідрогену.

1. Розклад етерів. Ні водні розчини лугів, ні розведені кислоти розкладу не викликають. Однак концентровані кислоти (H_2SO_4, HJ) навіть на холоді розкладають етери, а металічний натрій при нагріванні їх розщеплює (***реакція П. Шоригіна***):

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \begin{cases} \xrightarrow{H_2SO_4\ конц.} C_2H_5O-SO_2-C_2H_5+H_2O \\ \xrightarrow{HJ\ конц.} C_2H_5OH+C_2H_5J \\ \xrightarrow{2Na,\ t^\circ} C_2H_5ONa+C_2H_5Na \end{cases}$$

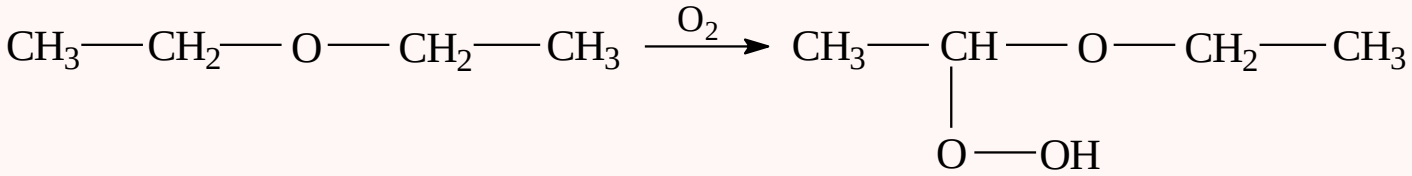
2. Утворення оксонієвих сполук. Етери приєднують кислоти за рахунок неподіленої пари електронів ефірного Оксигену з утворенням комплексної солі:



Хімічні властивості

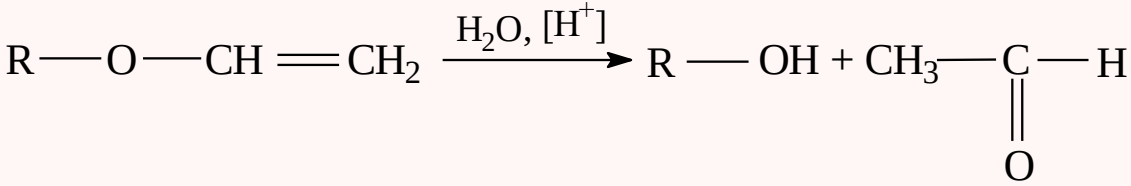
За аналогією з солями амонію $[NH_4]^+Cl^-$ такі оксигенвмісні сполуки називають оксонієвими або солями оксонію. Це звичайні проміжні продукти в реакціях ефірів у присутності кислот.

3. Утворення гідропероксидів ефірів в результаті самоокиснення їх при зберіганні в контакті з повітрям, особливо на світлі:



Пероксидні сполуки при нагріванні вибухонебезпечні.

4. Гідроліз вінілових ефірів у кислому середовищі з утворенням спирту і оцтового альдегіду:



Окремі представники

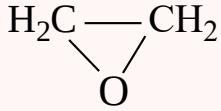
Діетиловий ефір $CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$ відомий ще із часів алхімії. Це безколірна прозора летка рідина з приємним запахом. Погано розчинний у воді, добре – в органічних розчинниках. Ефір легко змішується зі спиртом в любих співвідношеннях, легко випаровується і спалахує. Пари ефіру у 2,5 рази важчі за повітря і тому не відразу з ним змішуються, що збільшує небезпеку вибуху чи пожежі.

При довгому зберіганні ефіру на повітрі він окиснюється з утворенням токсичних та вибухонебезпечних гідропероксидних сполук.

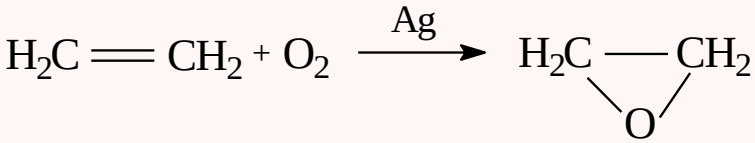
Застосовують діетиловий етер як розчинник багатьох органічних речовин, жирів чи мастил, а також нітратів целюлози і тому використовують при виготовленні бездимних порохів і твердих ракетних палив. Ефір має анестезуючу дію і застосовується в медицині при хірургічних операціях для інгаляційного наркозу.

Окремі представники

Етиленоксид або оксид етилену можна розглядати як внутрішній циклічний простий ефір двоатомного спирту – етиленгліколю:



Це безбарвна рідина з температурою кипіння 283,7K, d_4^{20}= 0,89, добре розчинна у воді. Отримують етиленоксид окисненням етилену в присутності каталізаторів при температурі 523 К:

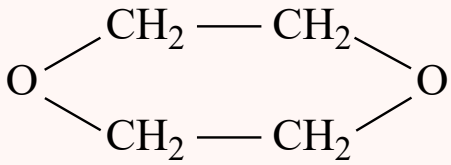


Це надзвичайно хімічно активна речовина, тому широко застосовується для синтезу різноманітних органічних речовин (антифризів, миючих засобів, пластмас, емульгаторів) у великих промислових масштабах.

Добре розчиняється у воді та органічних розчинниках. Одержують його з етиленгліколю дегідратацією. За хімічними властивостями схожий з етерами.

Окремі представники

Діоксан або діетиленовий ефір – безколірна рідина з температурою кипіння 374,7 К, d_4^{20} =1,034



При контакті з повітрям утворює пероксиди, отруйний. Стійкий до дії розбавлених кислот, лугів та амоніаку. Діоксан використовується як розчинник високомолекулярних сполук, жирів, мастил, стабілізатор хлорвмісних розчинників.

Вінілетиловий етер $CH_2{=}CH{-}O{-}CH_2{-}CH_3$ – прозора рідина з температурою кипіння 308,5 К, $d_4^{20} = 0{,}753$. Розчиняється в органічних розчинниках і частково у воді. Отримують його взаємодією ацетилену з етиловим спиртом. Застосовується для отримання полівінілового ефіру, пластичних мас, розкладу полімерів, як пластифікатор нітратів целюлози. Він прискорює загоювання ран (в медицині відомий як бальзам М. Шостаковського).

Тестові завдання

1. Загальна формула етерів:

A R–O–R´;

B R–O–H ;

C R–O–COH;

D R–O–COOH.

2. Етери з різними радикалами називаються:

A комбінованими;

B багатоатомними;

C змішаними;

D естерами.

3. Реакція Вільямсона це:

A взаємодія етерів з карбоновими кислотами;

B взаємодія етерів з галогенпохідними;

C взаємодія галогенпохідних з алкоголятами;

D взаємодія етерів зі спиртами.

Тестові завдання

4. У етерів є ще один вид структурної ізомерії, який називається:

A мезомерія;

B метамерія;

C оптична ізомерія;

D стереоізомерія.

5. Ненасичені етери отримують при взаємодії:

A ацетилену зі спиртами;

B пропену зі спиртами;

C етилену зі спртами;

D естерів з ацетиленом.

6. Характерною особливістю етерів є:

A здатність до полімерізації;

B середня хімічна активність;

C висока хімічна активність;

D їх хімічна інертність.

Тестові завдання

7. Реакція Шоригіна це:

A розклад етерів під дією органічних кислот;

B термічний розклад етерів;

C розклад етерів під дією концентрованої сульфатної кислоти та концентрованого лугу;

D розклад етерів під дією розведеної сульфатної кислоти та розведеного лугу.

8. Оксонієві сполуки утворюються при:

A взаємодії етерів з лугами;

B взаємодіїі етерів з амоніаком;

C взаємодії етерів з мінеральними кислотами;

D взаємодії етерів зі спиртами.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. При контакті з киснем повітря етери утворюють:

A спирти;

B гідроперекиси;

C естери;

D карбонові кислоти.

10. Вінілові етери гідролізуют з утворенням:

A спирту і ацетилену;

B спирту і етилену;

C спирту і оцтового альдегіду;

D оцтового альдегіду і вуглекислого газу.

Тема 19.
Складні ефіри.
Естери

План

1. Теоретичні основи. Класифікація
2. Номенклатура та ізомерія
3. Способи отримання
4. Фізичні властивості
5. Хімічні властивості
6. Кето-єнольна таутомерія
7. Окремі представники
8. Тестові завдання
9. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-228.

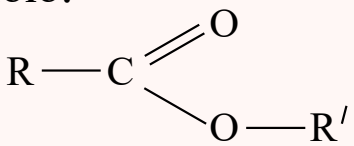
3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 84-99.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-145.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 315-322.

Теоретичні основи

Складні ефіри органічних кислот (естери) можна розглядати як похідні карбонових кислот, в яких атом Гідрогену карбоксильної групи заміщений на вуглеводневий радикал, або як продукт заміщення гідроксильного Гідрогену у спиртах на кислотний радикал кислоти (ацил), кислота може бути як органічною, так і неорганічною:



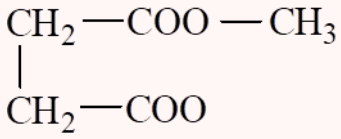
,

де R – вуглеводневий радикал кислоти, $R^{/}$ – вуглеводневий радикал спирту.

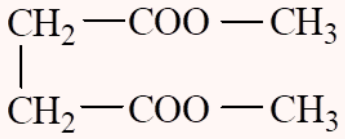
Загальна формула естерів – $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$.

Класифікація

Для багатоосновних кислот розрізнять повні (середні) і неповні (кислі) естери:

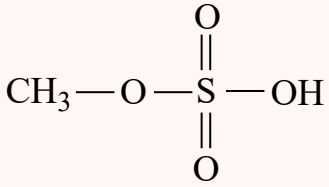


неповний метиловий естер
бурштинової кислоти

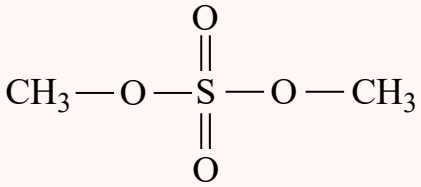


повний диметиловий естер
бурштинової кислоти

Існують естери, утворені неорганічною кислотою:

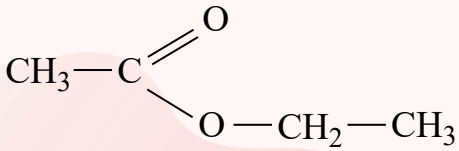


метилсульфат

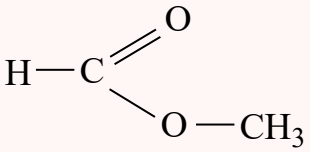


диметилсульфат

і естери, утворені органічною кислотою:



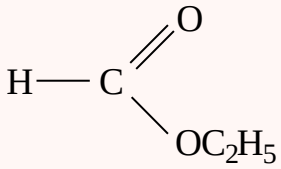
етилацетат



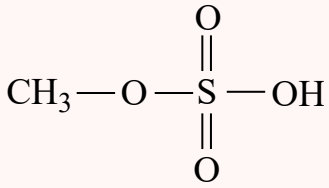
метилформіат

Номенклатура

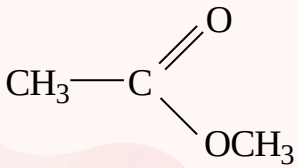
Для найменування естерів частіше всього використовують тривіальні назви або історичну номенклатуру. Назва складного ефіру складається від назви кислоти і спирту, що беруть участь у його утворенні. Згідно з номенклатурою IUPAC назви естерів складають із назви вуглеводневого радикалу і кореня латинської назви кислоти з додаванням закінчення ***–am*** чи ***–oam***:



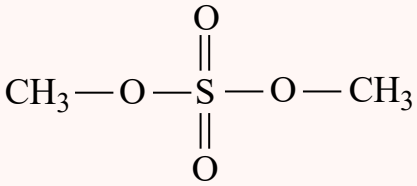
етиловий естер мурашиної кислоти
етилформіат



метилсульфатна кислота
метилсульфат



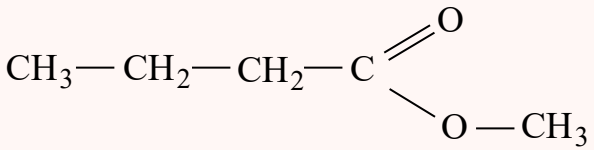
метиловий естер оцтової кислоти
метилацетат



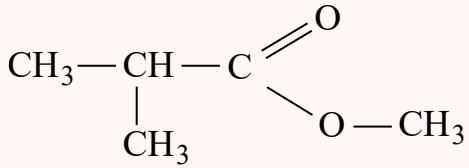
диметилсульфатна кислота
диметилсульфат

Ізомерія

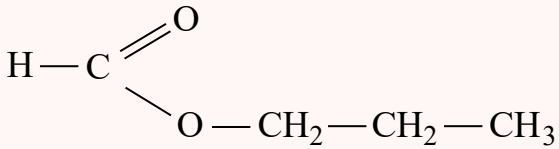
Ізомерія складних ефірів визначається ***ізомерією вуглеводневих радикалів кислот та спиртів, що приймають участь в їх утворенні***:



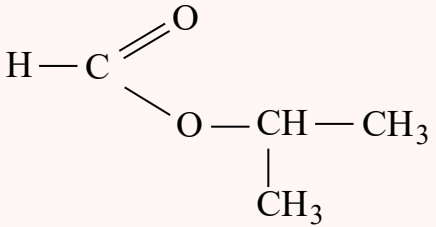
метилпропіонат



метилізопропіонат



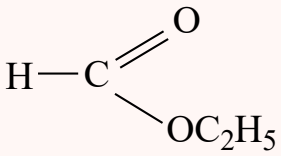
пропілформіат



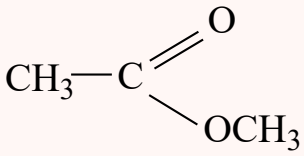
ізопропілформіат

Ізомерія

Для естерів також характерна ***метамерія*** (положення функціональної групи). Класичним прикладом метамерів можуть слугувати етилформіат та метилацетат:

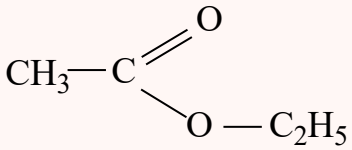


етилформіат



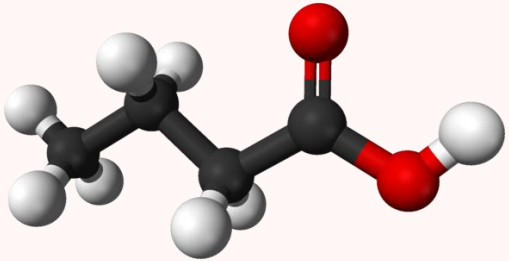
метилацетат

Для естерів характерна також ***міжкласова ізомерія*** з карбоновими кислотами. Наприклад ізомером етилетанату є бутанова кислота:



етилетанат

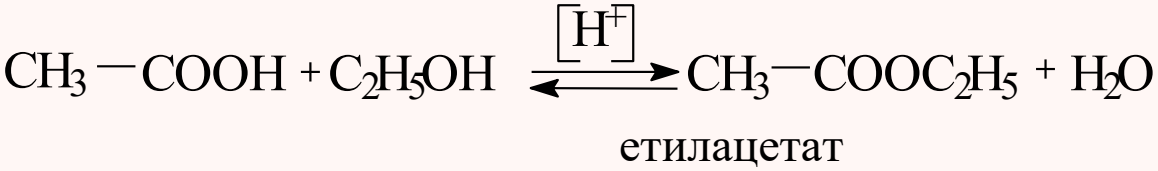
C_3H_7COOH



бутанова кислота

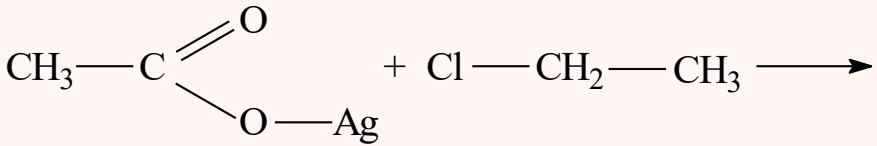
Способи утворення

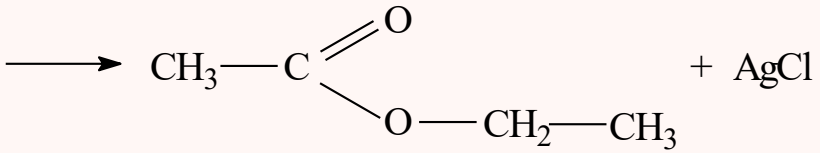
1. ***Реакція етерифікації.*** Естери утворюються при взаємодії спиртів з карбоновими (чи мінеральними) кислотами в присутності як каталізатора сильної мінеральної кислоти (частіше всього сульфатної):



етилацетат

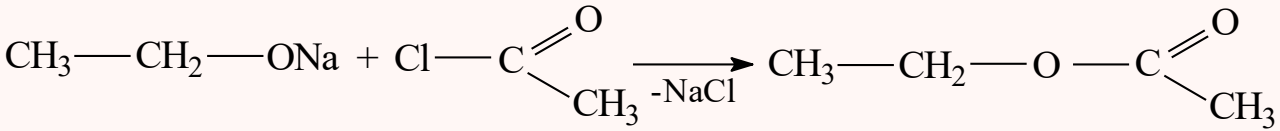
2. Взаємодія солей карбонових кислот з галогенопохідними вуглеводнів



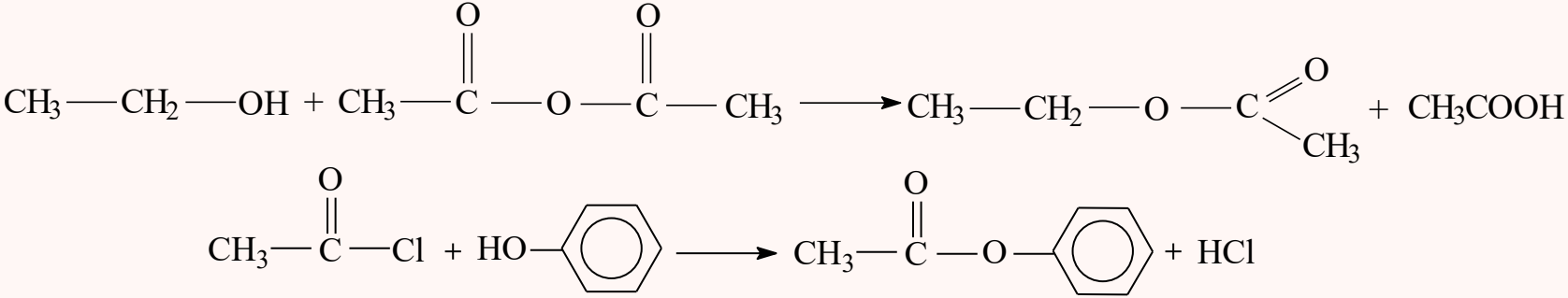


Способи утворення

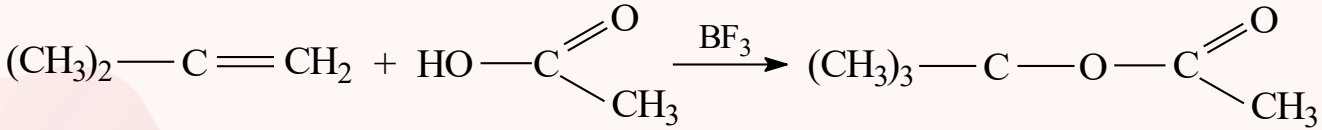
3. Дія спиртів чи алкоголятів на галогеноангідриди кислот



4. Дія спиртів чи фенолів на ангідриди кислот



5. Приєднання карбонових кислот до алкенів



Фізичні властивості

За агрегатним станом в залежності від молекулярної маси естери можуть бути рідинами чи твердими речовинами. Складні ефіри нижчих та середніх гомологів (пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$) – леткі рідини з приємним квітковим запахом, малорозчинні, або нерозчинні у воді, добре розчинні у спиртах та інших органічних розчинниках. Їх застосовують у харчовій та фарфюмерній промисловостях як фруктові есенції. Температури кипіння та розчинність у воді естерів значно нижча, ніж у відповідних їм спиртів та кислот (таблиця 19.1).

Естери нижчих карбонових кислот і спиртів: леткі рідини, малорозчинні або нерозчинні у воді, добре розчинні у спиртах та інших органічних розчинниках. Між молекулами естерів не виникають водневі зв’язки, тому у них температура кипіння нижча, ніж у ізомерних ним спиртів чи карбонових кислот.

Таблиця 19.1. Фізичні властивості

Назва	Формула	Температура кипіння, К	d_4^{20}
Метилформіат	$HCOOCH_3$	305	0,974
Етилформіат	$HCOOC_2H_5$	327	0,906
Метилацетат	CH_3COOCH_3	330	0,924
Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	350,1	0,901
н-пропілацетат	$CH_3COOC_3H_7$	374,7	0,886
н-бутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	399,5	0,882
н-амілацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	420,6	0,879

Фізичні властивості

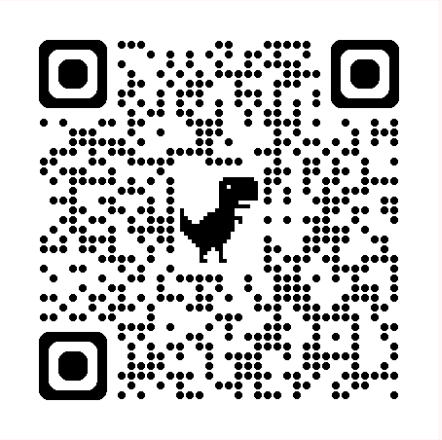
Естери нижчих карбонових кислот і спиртів – безбарвні леткі рідини з приємним фруктовим запахом. Запах фруктів, квітів зумовлюється переважно естерами.

Деякі рослини, наприклад ясенець, виділяють таку велику кількість естерів, що навколо рослини утворюється естерна хмаринка.

При збільшенні розмірів складових органічних груп естерів, до C_{15} – C_{30} вони набувають консистенції пластичних речовин. Цю групу називають восками, вони, зазвичай, не мають запаху. Бджолиний віск містить суміш різних естерів, один з компонентів воску, що удалося виділити і визначити його склад, являє собою мірициловий етер пальмітинової кислоти. Китайський віск (продукт виділення кошенілі – комах Східної Азії) містить цериловий етер церотинової кислоти. Крім того, воски містять вільні карбонові кислоти і спирти. Воски не змочуються водою, розчинні у бензині, хлороформі, бензолі.

Фізичні властивості

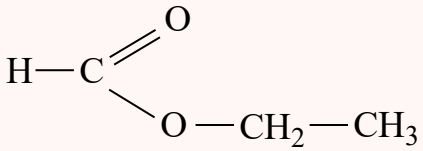
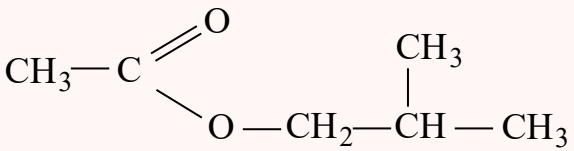
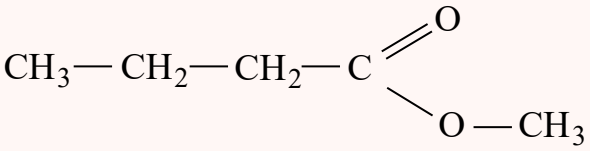
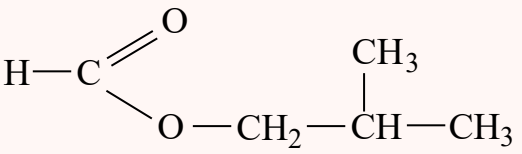
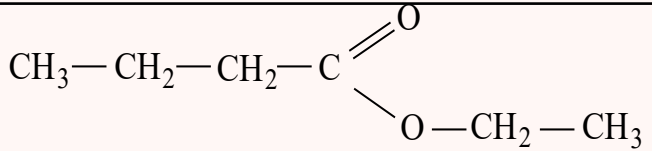
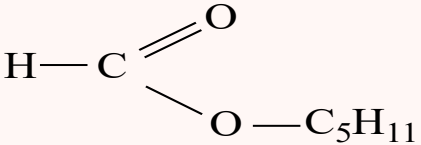
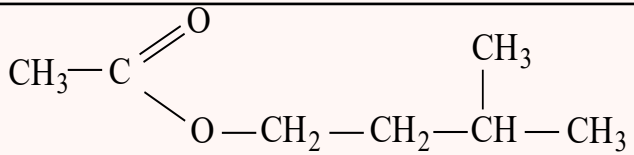
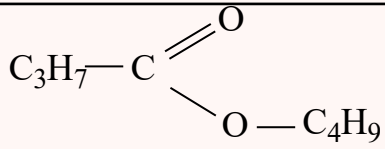
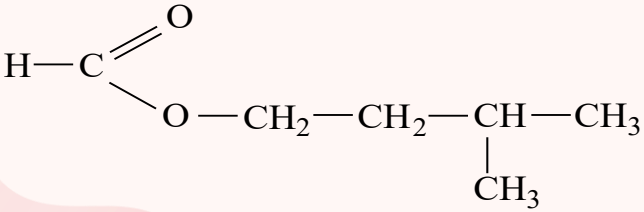
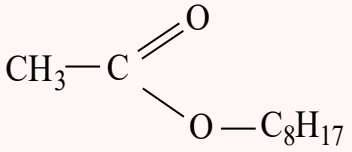
Естери – легкозаймисті речовини. Якщо піднести полум'я до цієї хмаринки, вона швидко займеться і згорить, не встинувши підпалити саму рослину. Подібне явище описане в біблійній оповіді про неопалиму купину – кущ, який горить і не згоряє.



Естери нижчих карбонових кислот і спиртів – безбарвні леткі рідини з приємним фруктовим запахом. Запах фруктів, квітів зумовлюється переважно естерами.

Оцтовоізоаміловий (ізобутилацетат)) естер має запах груші, масляно-бутиловий (етилбутаноат) – ананасу, етилформіат – ром, метилбутаноат – яблука, ізобутил-бутаноат – абрикосу, бутилбутаноат – банану, бензилацетат – жасмину (табл. 19.2).

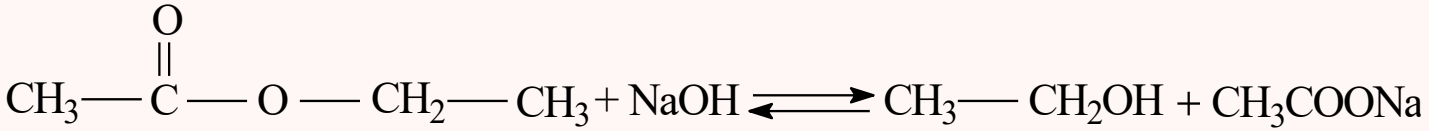
Таблиця 19.2. Фізичні властивості естерів

Хімічні властивості

Для естерів характерні наступні хімічні властивості.

1. Гідроліз. Ця реакція – оборотна реакції етерифікації. Відбувається вона у кислому чи лужному середовищі з утворенням спирту та кислоти (у випадку лужного гідролізу – з утворенням солі кислоти):

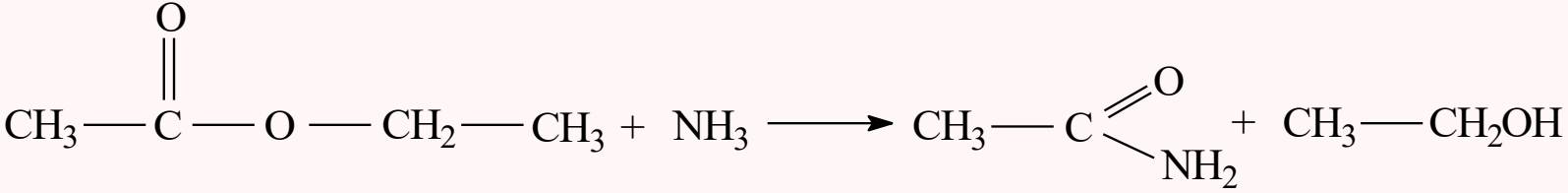


Щоб змістити рівновагу праворуч, точно в бік утворення естеру, треба за принципом Ле Шательє взяти в надлишку вихідну кислоту або спирт, відігнати естер, що утворюється, або видалити воду. Луг необоротно зміщує рівновагу в бік гідролізу, оскільки зв’язує кислоту, утворюючи сіль.

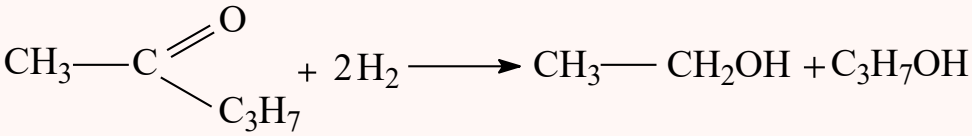
Цією реакцією складні ефіри відрізняються від простих, які гідролізу не підлягають.

Хімічні властивості

2. Аміноліз. При дії на естери амоніаку в умовах низьких температур (на холоді) утворюються аміди кислот:

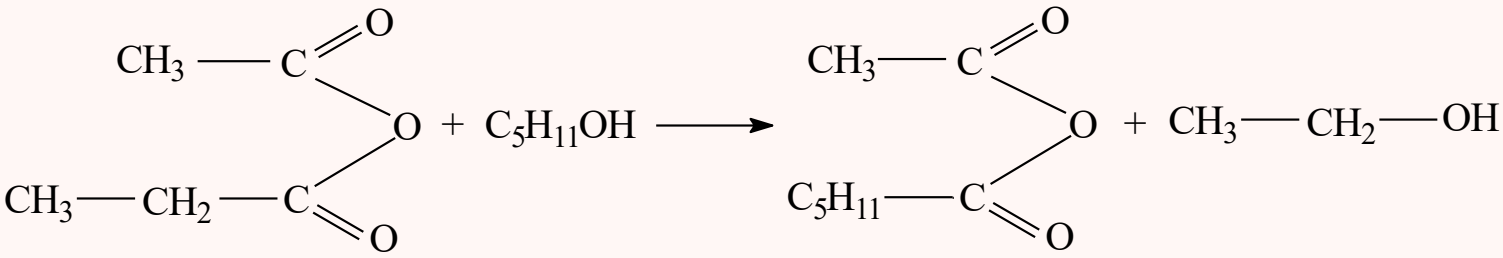


3. Відновлення. Процес відновлення здійснюють воднем в присутності мідно-хромового каталізатора або літій чи натрій алюмогідратами з відповідним утворенням спиртів. Один із утворених спиртів має стільки ж атомів Карбону, скільки їх було у вихідній кислоті, а другий – скільки у відповідному спирті:



Хімічні властивості

4. Реакція переетерифікації. При нагріванні естерів зі спиртами в присутності мінеральної кислоти (кисле середовище) чи алкоголятів (лужне середовище) відбувається обмін алкоксигрупами. При цьому утворюється новий естер, а в реакційне середовище повертається спирт, який раніше входив у вигляді залишку до складу молекули складного ефіру:



Ця реакція має важливе значення для отримання різноманітних естерів.

Окремі представники

Етилацетат $CH_3COOC_2H_5$ – органічна сполука ряду естерів, продукт взаємодії етанолу та оцтової кислоти. За звичайних умов є безбарвною рідиною з приємним, фруктовим запахом. Добре розчиняється у воді, необмежено змішується з етанолом. Широко застосовується як розчинник виробництв покриттів, адгезивів, лікарських засобів, а також як екстрагент у харчовій промисловості.

Етилацетат зазнає гідролізу, утворюючи оцтову кислоту і етанол. Розпад естеру пришвидшується у присутності кислот або основ:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Як типовий естер, етилацетат може реагувати із реактивами Гриньяра із утворенням третинних спиртів:

$$CH_3COOC_2H_5 + 2MgRI + H_2O \longrightarrow CH_3C(OH)R_2 + Mg(OC_2H_5)I + Mg(OH)I$$

Під дією сильних відновників, таких як борогідриди або алюмогідриди лужних металів, естер відновлюється до первинного спирту:

$$CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaBH_4,\ 65^0C} 2\,C_2H_5OH$$

Окремі представники

Метилформіат – метиловий ефір мурашиної кислоти. Розчинний у воді (30,4 %), спирті, ефірі; У водному розчині повільно гідролізує:

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH$$

В лабораторії метилформіат отримують реакцією конденсації метанолу і мурашиної кислоти:

$$HCOOH + CH_3OH \rightarrow HCOOCH_3 + H_2O$$

Промисловий метилформіат одержують із метанолу та карбон (II) оксиду в присутності метилату натрію:

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3$$

Метилформіат застосовують як розчинник жирів, мінералів та рослинних олій, ефірів целюлози, жирних кислот; у виробництві деяких уретанів; формаміду, моно- та диметилформаміду, мурашиної кислоти; як фумігант та ларвіцид.

Застосування естерів

Естери застосовуються: як розчинники та розріджувачі для лаків і фарб як ароматизатори у харчовій промисловості у виробництві парфумів при виготовленні штучних волокон (лавсан) для виробництва синтетичних миючих засобів та вибухових речовин, в медицині для ароматерапії.

Естери, що мають приємний фруктовий чи квітковий запах, використовують у парфумерній і харчовій промисловості. Есенції, виготовлені з синтетичних естерів, добавляють до прохолоджувальних напоїв, кондитерських, парфумерних і косметичних виробів. Якщо засіб для миття посуду має запах яблук, це означає, що до його складу входить метиловий естер масляної кислоти, а от етиловий естер цієї кислоти має запах ананасів. Етиловий естер бензойної кислоти має запах м'яти.

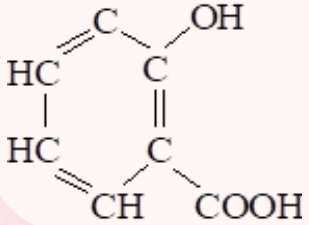
Етиловий естер етанової кислоти використовують не лише як ароматизатор мила, а й як розчинник полімерів, жирів тощо. Етилбутират нагадує запах яблука. Розведений розчин пентилацетату (амілацетату) має запах груш. Бутилацетат і ізобутилацетат мають насичений фруктовий запах. Їх використовують для ароматизації шампунів, мила, лосьйонів.

Застосування естерів

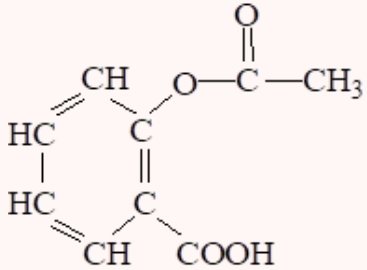
Естери нижчих карбонових кислот і найпростіших спиртів – рідини із освіжаючим фруктовим запахом. Їх використовують для надання запаху фруктовим сокам, лимонадам і іншим напоям. Наприклад, етиловий естер мурашиної кислоти ($HCOOC_2H_5$) використовують для виготовлення малинової, смородинової, персикової есенції, ізоаміловий естер оцтової кислоти ($CH_3COOC_5H_{11}$) застосовують для надання ананасового, грушового, малинового запаху маслам.

Бензилацетат та бензилбутират мають сильний запах жасмину і є практично незмінним компонентом парфумів і туалетних вод.

До естерів належить відомий жарознижувальний препарат аспірин (ацетилсаліцилова кислота), що є похідною саліцилової кислоти:



саліцилова кислота



аспірин

Тестові завдання

1. Аромат квітів зумовлений вмістом у них:

A карбонових кислот;

B альдегідів;

C спиртів;

D естерів.

2. Вкажіть сполуки, які при взаємодії зі спиртами утворюють естери:

A альдегіди; **B** багатоатомні спирти;

C карбонові кислоти; **D** феноли.

3. Укажіть речовини, що утворюються внаслідок гідролізу естерів:

A спирти і карбонові кислоти; **B** альдегіди і алкени;

C карбонові кислоти і алкіни; **D** етери і спирти.

Тестові завдання

4. Вкажіть тип реакції, за якою добувають естери:

A циклізація;

B естерифікація;

C ізомеризація;

D полімеризація.

5. До реакцій етерифікації належить взаємодія оцтової кислоти та:

A натрію;

B хлору;

C етанолу;

D натрій гідроксиду.

Тестові завдання

6. Загальна формула естерів:

A $C_nH_{2n}O_2$; **B** $C_nH_{2n}O$;

C $C_nH_{2n+1}O_2$; **D** $C_nH_{2n+2}O_2$.

7. В результаті реакції гідролізу естерів утворюється:

A спирти та вода;

B альдегід та карбонова кислота;

C спирт та карбонова кислота;

D карбонова кислота та вода.

8. Аміноліз – це:

A взаємодія естерів з альдегідами;

B взаємодія естерів з амінокислотами;

C взаємодія естерів з амоніаком;

D термічний розклад естерів.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. Реакція переетерефікації естерів – це:

A взаємодія з карбоновими кислотами;

B взаємодія зі спиртами;

C термічний розклад;

D полімеризація.

10. При гідролізі етилацетату у кислому середовищі утвориться:

A етанова кислота та вода;

B етанол та етанова кислота;

C етанолу та метанова кислота;

D ця сполука не вступає у реакцію гідролізу.

Тема 20. Жири

План

1. Загальні відомості про жири. Історія вивчення жирів
2. Біологічна роль жирів. Обмін жирів в організмі
3. Поняття про жири. Загальна формула
4. Класифікація жирів
5. Фізичні властивості жирів
6. Хімічні властивості жирів
7. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

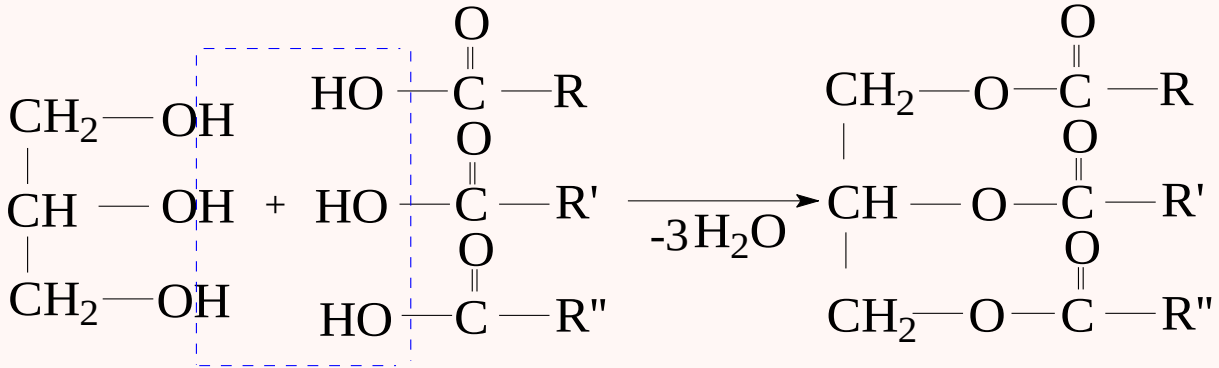
1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-253.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 84-111.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-158.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 322-325.

Жири

Жири є цінними продуктами харчування. Жири бувають рослинного і тваринного походження. У рослинах жир зосереджений в насінні, плодах. Ми споживаємо його у вигляді готових жирів: бобовий, кокосовий, какаовий, пальмовий, кукурудзяний, соєвий, соняшниковій або плодами горіхів, гарбуза, оливок тощо. Тваринні жири споживаємо у вигляді сала (яловичий, баранячий, свиняче сало, жир домашньої птиці), м’яса, риби, сиру, сметани, масла, молока тощо.

Жири

Найважливішою властивістю жирів, як і усіх естерів, є їх гідроліз, в результаті якого вони розщеплюються на гліцерин і відповідні карбонові кислоти. Цей процес відбувається в організмі: жири, що входять до складу їжі, під впливом ферментів підшлункового і кишкового соку піддаються гідролізу. Продукти гідролізу – гліцерин і карбонові кислоти – всмоктуються у кишківнику й знову утворюють жир, необхідний організму.



гліцерин

вищі карбонові кислоти

жир

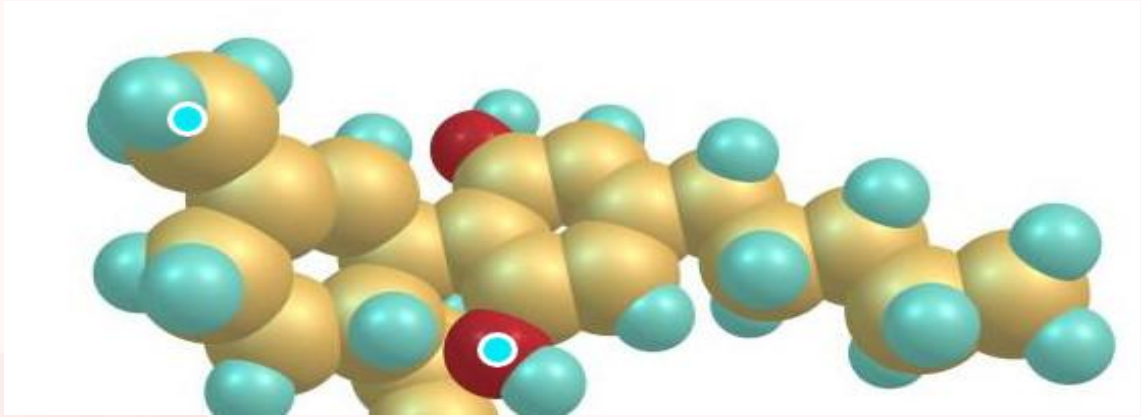
Історія вивчення жирів

Хімічну природу жирів почали вивчати в першій половині IX ст. Шеврель Ежен присвятив вивченню жирів 14 років, в 1808 р. до нього звернувся власник текстильної фабрики з проханням вивчити склад мила, яке отримували на фабриці. Вчений встановив, що мило – натрієва сіль вищої жирної кислоти. Шеврель виготовляв мила із жирів різних тварин, виділяв із них жирні кислоти, так були вперше одержані стеаринова, олеїнова, пальмітинова кислоти. Вчений довів, що жири складаються із гліцерину та різних карбонових кислот. Разом з А. Браконно він встановив (1817 р.), що більшість жирів складаються із стеарину та олеїну. Виділив холестерин (1815 р.) із тіла тварин. Взяв патент на виробництво (1825 р.) стеаринових свічок, що поклало початок новій ері освітлення.

Мішель-Ежен Шеврель (31.08.1786 –08.04.1889 рр.) французький хімік

Історія вивчення жирів

Основні роботи Пьера Эжена Марселена Бертло були присвячені органічній хімії, біохімії і термохімії. Вперше синтез жиру тристеарину здійснив М. Бертло у 1854 р. в запаяних скляних трубках. З гліцерину та жирних кислоти він добув також пальмітин, олеїн та інші жири. Методом синтезу він встановив склад жирів.



Пьер Эжен Марселен Бертло (25.10.1827 – 18.03.1907 рр.) французский фізико-хімік

Біологічна роль жирів

1 г жиру = 9,3 ккал

Жири – незамінний продукт харчування.

Вони забезпечують такі життєві функції організму:

- теплоізоляційна;
- забезпечення організму енергією
- пластичний матеріал для побудови клітинних мембран;
- сприяють проникненню жиророзчиних речовин через мембрани клітин;
- заповнення простору між клітинами;
- захист внутрішніх органів.

Жири

Жири є постачальниками ендогенної води. Завдяки цій воді існують пустельні тварини. До жирів відносяться і статеві гормони людей та тварин: естрадіол (жіночій) і тестостерон (чоловічий), а також регулюючі речовини, що мають широкий спектр біологічної активності – простогландини.

Добова потреба організму в жирах 60 - 100 г

- Рослинні 20 – 30 г
- Полінасичені жири 6 – 8 г
- Холестерин 0,3 – 0,6 г

Жири в рослинних і тваринних організмах

У пінгвінів, китів, тюленів, моржів, білих ведмедів підшкірний жир допомагає зберегти внутрішнє тепло

В плодах і насінні жири відкладаються у запасаючих тканинах

У тварин та рослин жири головним чином відіграють роль покриття, що відштовхує воду

У птахів жири покривають шкіру, шерсть і пір’я

Жири в організмі людини

Добова норма жирів для людини 1-1,5 г на 1 кг маси тіла

При нестачі або надлишку жирів виникають порушення жирового обміну. В жировому обміні важливу роль відіграє печінка. При надлишку жирів, стресовому стані у кров потрапляють жирні кислоти, які накопичуються у печінці (норма жиру в печінці – 5%), що може призвести до жирового переродження печінки (***жировий гепатоз***). В судинах, особливо головного мозку і нижніх кінцівках, серці утворюються атеросклеротичні бляшки, звужується русло судин. Судини стають менш еластичними, що може призвести до паралічу, інфаркту та інших захворювань.

При нестачі жирів виникають авітамінози, хронічні захворювання шкіри.

Корисними для вживання є олії, які містять у своєму складі незамінні жирні кислоти (в організмі вони не синтезуються). Ненасичені жирні кислоти, які входять до складу оливкової олії сприяють розчиненню жовчних каменів.

Жири в організмі людини

Вживання їжі без жиру призводить до порушення діяльності центральної нервової системи і до послабленню імунітету. При правильному харчуванні приблизно третина жирів, які споживаються людиною має становити рослинна олія, в ній містяться ненасичені жирні кислоти, які мають найбільшу біологічну активність. Організм людини не може синтезувати дані кислоти і повинен отримувати їх з їжею. Це ненасичені кислоти називають ***незамінними жирними кислотами.***

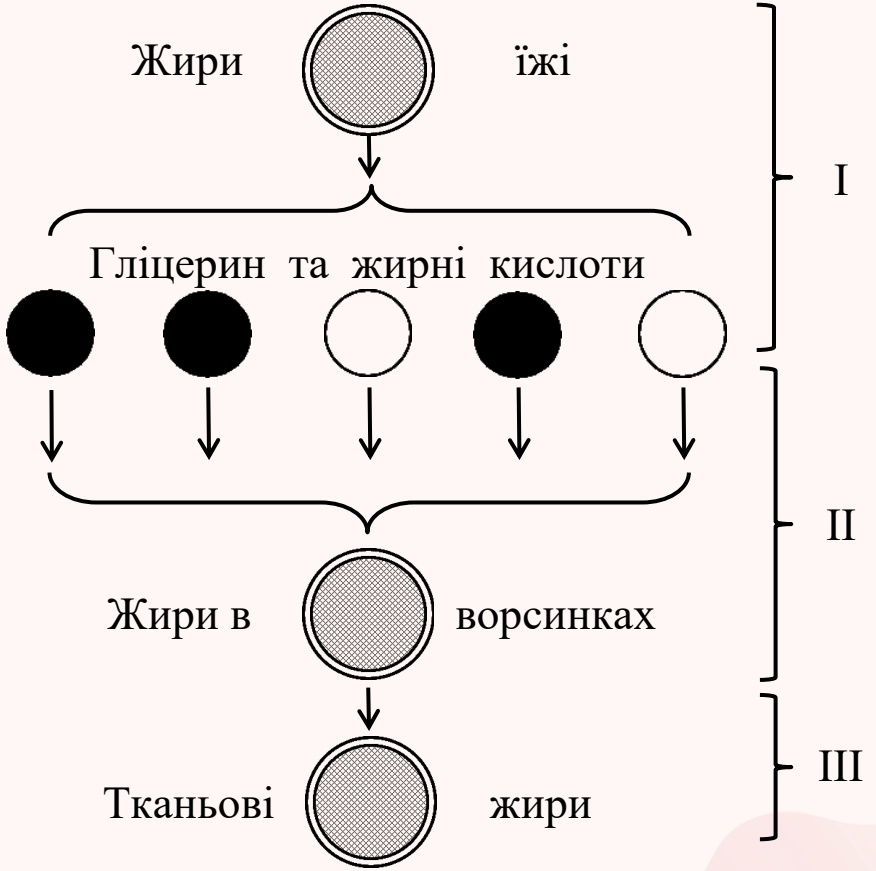
Жири в організмі людини

В жирах містяться корисні компоненти. Наприклад, у соняшниковій олії багато токоферолу (вітаміну Е); у вершковому маслі, особливо з літнього молока, багато оранжево-жовтого β-каротину (провітаміну А), необхідного для профілактики падіння зору. В неочищеній (нерафінованій) олії утворюється осад, що містить дуже корисні фосфоліпіди. Свіже свиняче сало нормалізує обмін в організмі, сприяє його очищенню, схудненню. Лецитин, що міститься у салі, сприятливо впливає на судини і клітинні мембрани, зміцнює їх та робить більш еластичними. Містить арахідонову кислоту, і, оскільки організм людини не синтезує її в достатній кількості для покриття потреби, її потрібно вживати з їжею. Вживання сала (не більше 50 г на один прийом їжі) стабілізує роботу ендокринної системи, судин, нервової тканини людини. І відповідно, психічну рівновагу та наявність стійкості до стресу. Жири добре засвоюються організмом, мають високу калорійність, містять біологічно-активні речовини, ненасичені жирні кислоти, фосфатиди, вітаміни A, D, E, F, токофероли, барвники.

Обмін жирів в організмі

Як же відбувається обмін жирів у живих організмах ?

Частково емульгований в ротовій порожнині жир потрапляє у шлунок і кишківник. У шлунку під дією ферментів та панкреатичного соку, він гідролізує на гліцерин та жирні кислоти. Жирні кислоти нерозчинені, тому сполучаючись з жовчними кислотами, вони утворюють розчинні комплекси, які всмоктуються в епітелій кишківника.

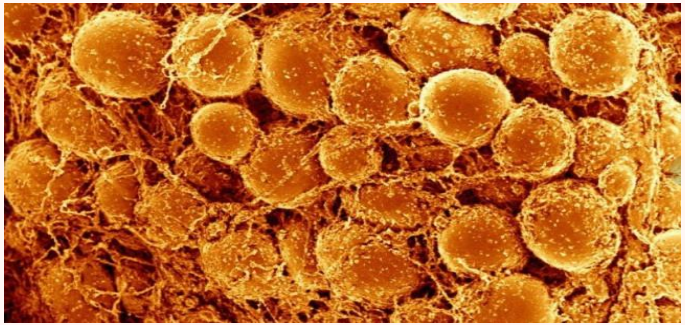


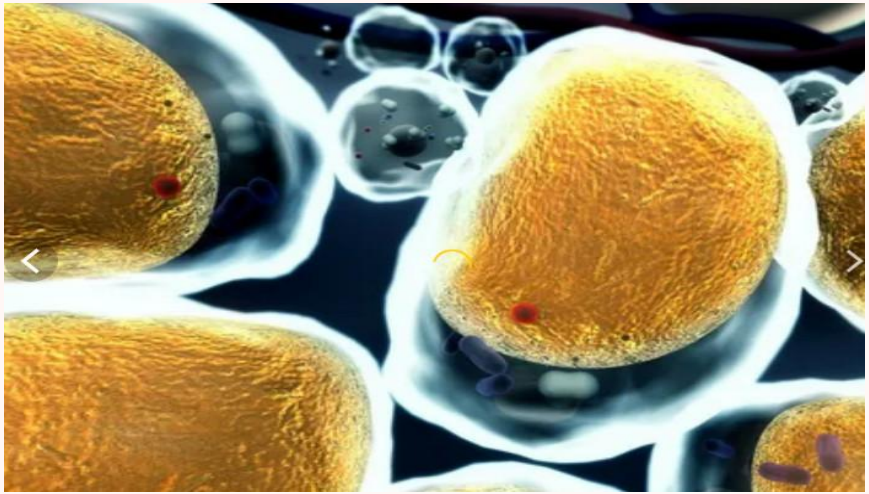
Обмін жирів в організмі

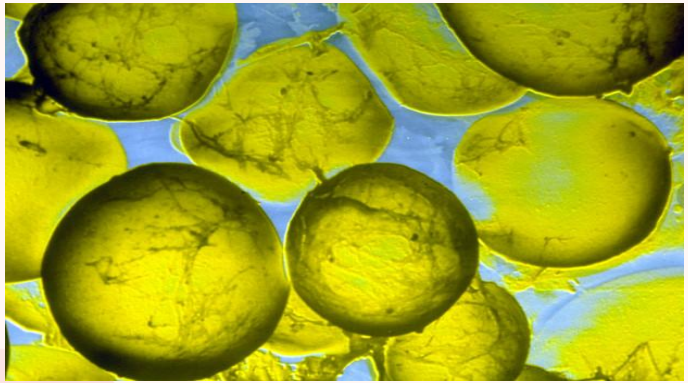
Далі цей розчинний комплекс розпадається, а жовчні кислоти через кров'яне русло потрапляють в печінку. Гліцерин як водорозчинний також проникає в епітелій кишківника, де з гліцерину і кислот синтезується жир тіла. Частина синтезованого жиру через кров'яне русло потрапляє в жирову клітковину, врешті відкладаючись про запас. Частина через кров'яне русло потрапляє до клітин і органів. Тут відбувається гідроліз жиру, окиснення утвореного гліцерину та жирних кислот через ряд проміжних стадій до CO_2 і H_2O з виділенням тепла.

Біологічне значення жирів

Жири – біологічно активні речовини, що входять до складу клітин рослинних і тваринних організмів







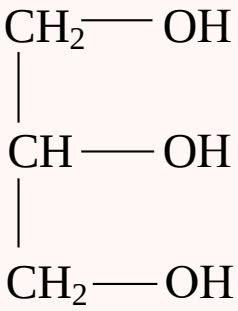
Жири – джерело енергії. Жири забезпечують 25-30% всієї енергії необхідної для організму.

Поняття про жири

Жири – це складні ефіри, утворені вищими одноосновними карбоновими кислотами і триатомним спиртом гліцеролом.

Жири – тригліцериди

Гліцерин



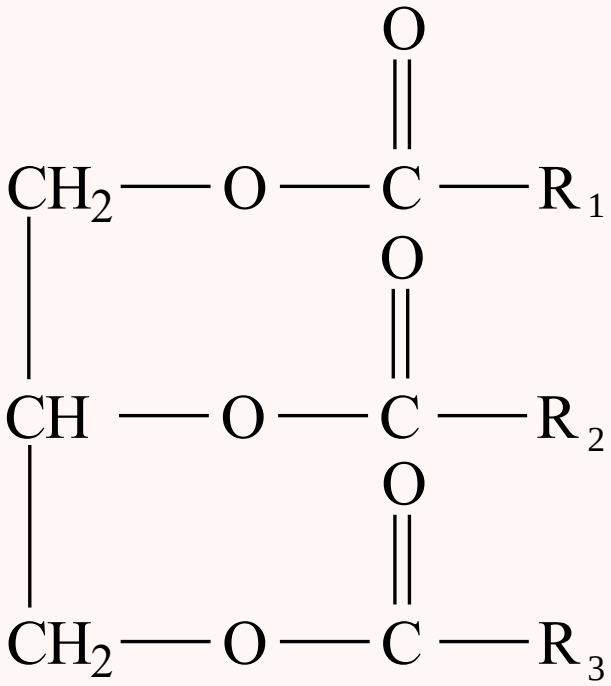
Вищі карбонові кислоти

Насичені: $C_{15}H_{31}COOH$ ***пальмітинова***

$C_{17}H_{35}COOH$ ***стеаринова***

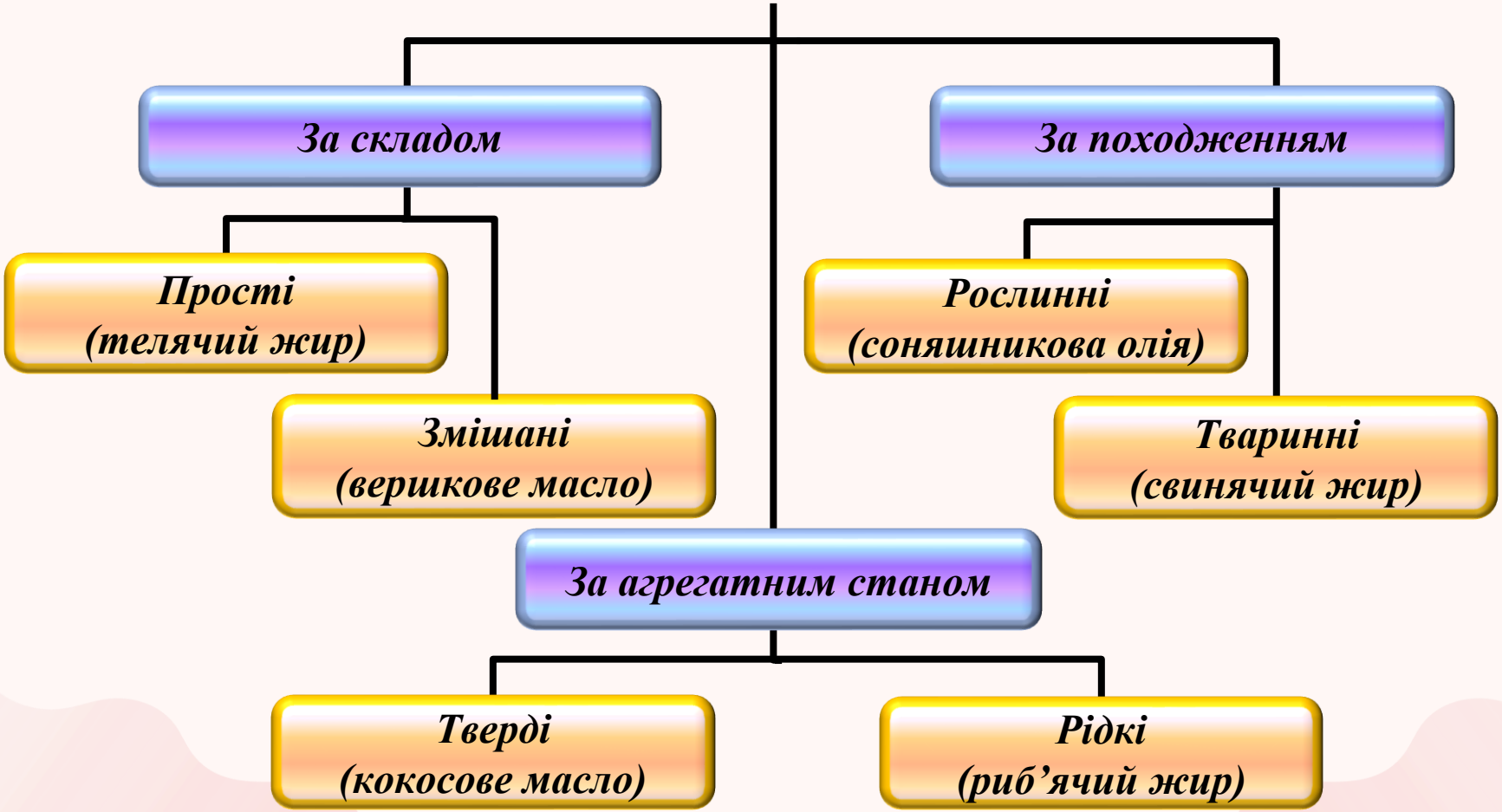
Ненасичені: $C_{17}H_{33}COOH$ ***олеїнова***

Загальна формула жирів



де R_1, R_2 і R_3 – радикали (однакових чи різних) жирних кислот.

Класифікація жирів



Класифікація жирів

Жири бувають тверді (***тваринні***) і рідкі (***рослинні або олії***).

До складу твердих жирів входять вищі насичені карбонові кислоти, що мають загальну формулу $C_nH_{2n+1}COOH$.

Це наступні вищі ***насичені карбонові кислоти:***

- капронова $C_6 – C_5H_{11}COOH$;
- каприлова $C_8 – C_7H_{15}COOH$;
- капринова $C_{10} – C_9H_{19}COOH$;
- лауринова $C_{12} – C_{11}H_{23}COOH$;
- міристинова $C_{14} – C_{13}H_{27}COOH$;
- пальмітинова $C_{16} – C_{15}H_{31}COOH$;
- стеаринова $C_{18} – C_{17}H_{35}COOH$;
- арахінова $C_{20} – C_{19}H_{39}COOH$.

Класифікація жирів

До складу олій входять ***вищі ненасичені карбонові кислоти***:

$$CH_3–(CH_2)_7–\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}–(CH_2)_7–COOH$$

олеїнова $C_{17}H_{33}COOH$, має один подвійний зв'язок

$$CH_3–(CH_2)_4–\overset{13}{CH}=\overset{12}{CH}–CH_2–\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}–(CH_2)_7–COOH$$

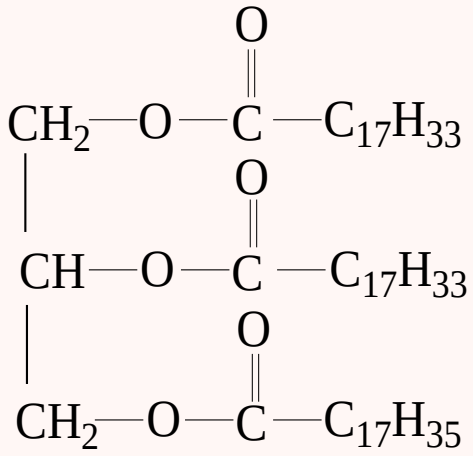
лінолева $C_{17}H_{31}COOH$, має два подвійних зв'язки

$$CH_3–CH_2–\overset{16}{CH}=\overset{15}{CH}–CH_2–\overset{13}{CH}=\overset{12}{CH}–CH_2–\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}–(CH_2)_7–COOH$$

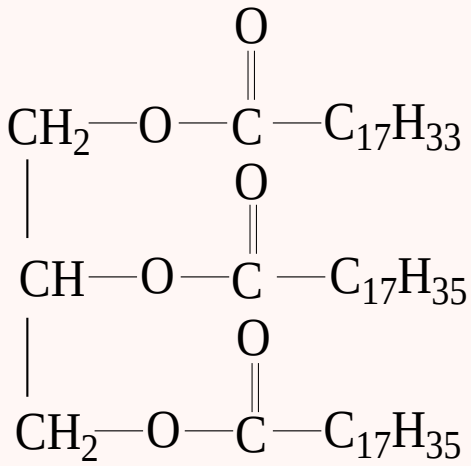
ліноленова $C_{17}H_{29}COOH$, має три подвійних зв'язки

Класифікація жирів

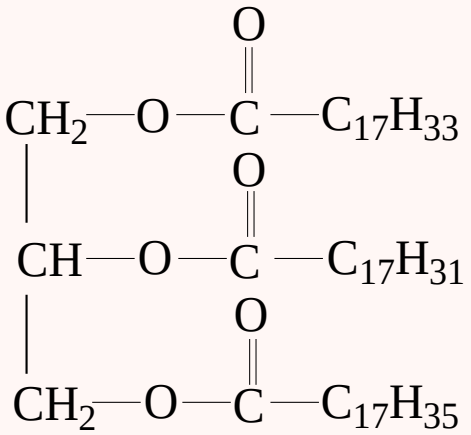
В залежності від складу жири бувають прості (містять радикали однієї і тієї ж кислоти) і змішані (містять радикали різних кислот).



триолеїн
простий жир



олеодистеарин
змішаний жир



олеопальмітостеарин
змішаний жир

Приклади жирів

Тверді – тваринного походження (утворені насиченими карбоновими кислотами)

Рідкі – рослинного походження (утворені насиченими карбоновими кислотами – олії)

Приклади жирів

Жири тваринні:

- вершкове масло;
- свиняче сало;
- риб’ячий жир;
- баранячий жир.

Рослинні жири:

оливкова, соєва, соняшникова,
кукурудзяна, лляна олії,
пальмове, кокосове, бавовняне масло.

Відсотковий вміст жирів

- Рослинна олія містить до 94% жиру
- Соняшник – 30-58%
- Бавовна – 20-29%
- Льон – 30-48%
- Соя – 15-25%
- Арахіс – 50-61%
- Рапс – 45-48%
- Горіхи – 67%
- Рицина – 35-59%
- Какао-боби – 49-57%
- Злакові – 2%
- Плоди, овочі – 0,5%

- Вершкове масло – до 82%
- Свинина – 37%
- Баранина – 31%
- Яловичина – 21%
- Риб’яча ікра – 12%
- Молоко дельфіна – 46%
- Кита – 52%
- Слона – 20%
- Кози – 4,8%
- Корови – 3,6-4,2%

Фізичні властивості жирів

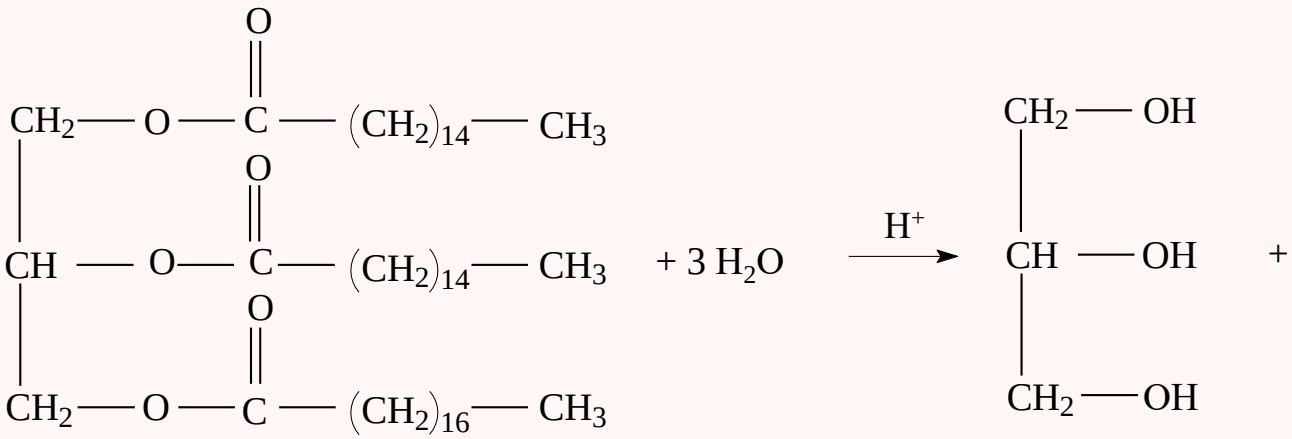
Агрегатий стан. Тваринні жири – частіше тверді (свинячий, яловичий, баранячий), але риб'ячий жир – рідкий.

Рослинні – рідкі (соняшникова, лляна, оливкова олія).

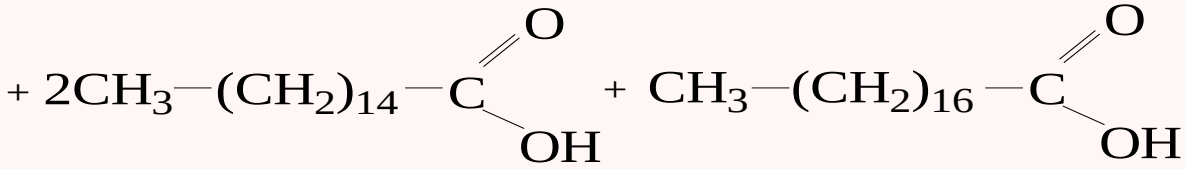
Жири – легші за воду (густина 0,9-0,95 г/см^3),
нерозчинені у воді, спирті, розчиняються у багатьох органічних розчинниках.

Хімічні властивості жирів

1. Кислотний гідроліз жирів. При дії на жири водних розчинів кислот вони розкладаються з утворенням триатомного спирту гліцерину і вищих карбонових кислот.



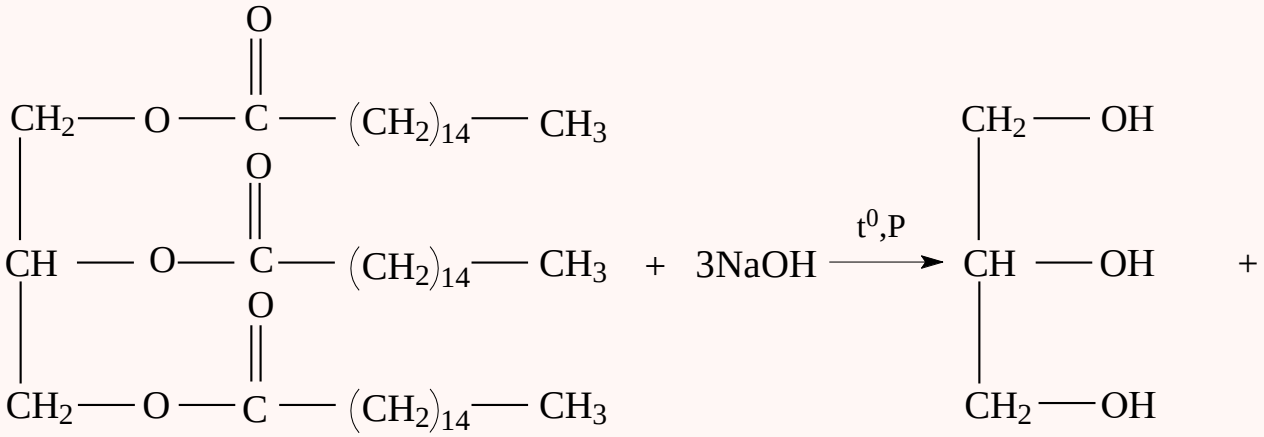
дипальмітостеарин ***гліцерин***



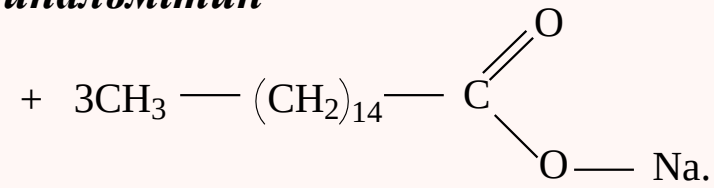
пальмітинова кислота ***стеаринова кислота***

Хімічні властивості жирів

2. Лужний гідроліз жирів (реакція омилення). Процес використовується у виробництві мила.



трипальмітин ***гліцерин***



натрій пальмітат (мило)

Легенда походження мила

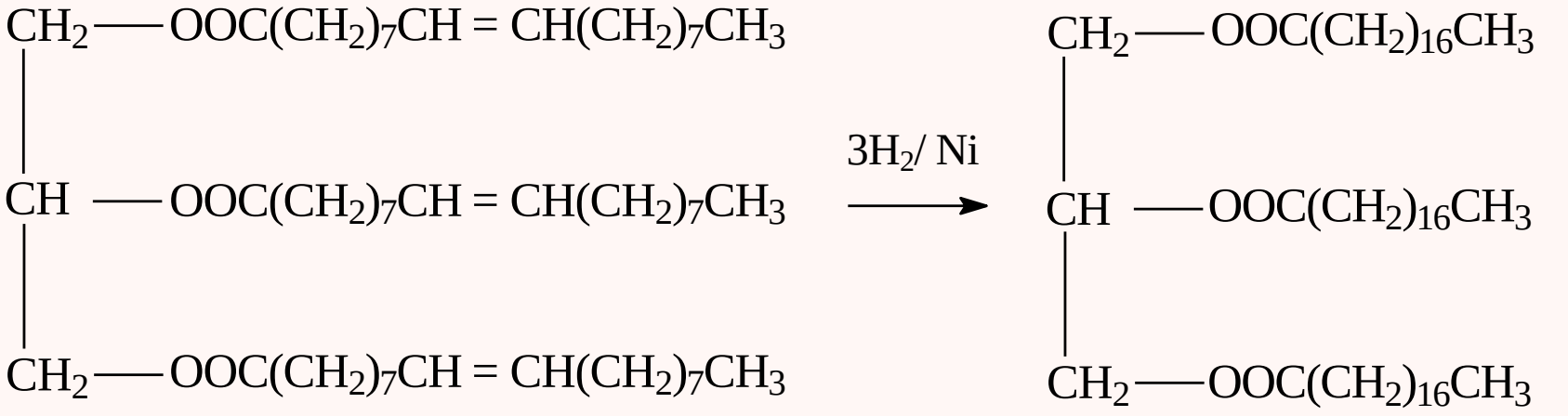
Легенда розповідає, що саме слово *soap (мило)* походить від назви гори Сапо у древньому Римі, де здійснювали приношення богам. Тваринний жир, який виділявся під час спалювання жертви, накопичувався і змішувався з деревним попелом багаття. Отримана маса змивалась дощем у глинистий ґрунт берега ріки Тибр, де жителі прали білизну. Природна спостережливість людини не залишила поза увагою той факт, що завдяки цій суміші одяг відпирався набагато краще. Тому відкриття мила приписують як раз римлянам.

Реакція гідролізу або омилення

Під час процесу омилення жир нагрівається з водою при t = 170°C і тиску в присутності каталізатора в автоклавах. При нагріванні жирів з розчином соди чи лугу утворюється ***мило***. Його виділяють методом ***“висолювання”,*** тобто до отриманої маси добавляють кухонну сіль, при цьому отримають гліцерин і натрієві і калієві солі вищих карбонових кислот – мила.

Хімічні властивості жирів

3. Реакція гідрування жирів. Цей процес використовується у виробництві маргарину. Рідкі жири (олії) перетворюються на тверді.



триолеїн (рідкий жир)

трипальмітин (твердий жир)

Реакція гідрування

Найбільш важливою в практичному застосуванні є реакція олій з воднем. Ця реакція лежить в основі одержання маргарину. В результаті цієї реакції рідкі жири перетворюються в твердий продукт – саломас. Вперше цей метод був розроблений в 1906 р. вченим С. Фокіним, а в 1909 р. ним у промислових масштабах.

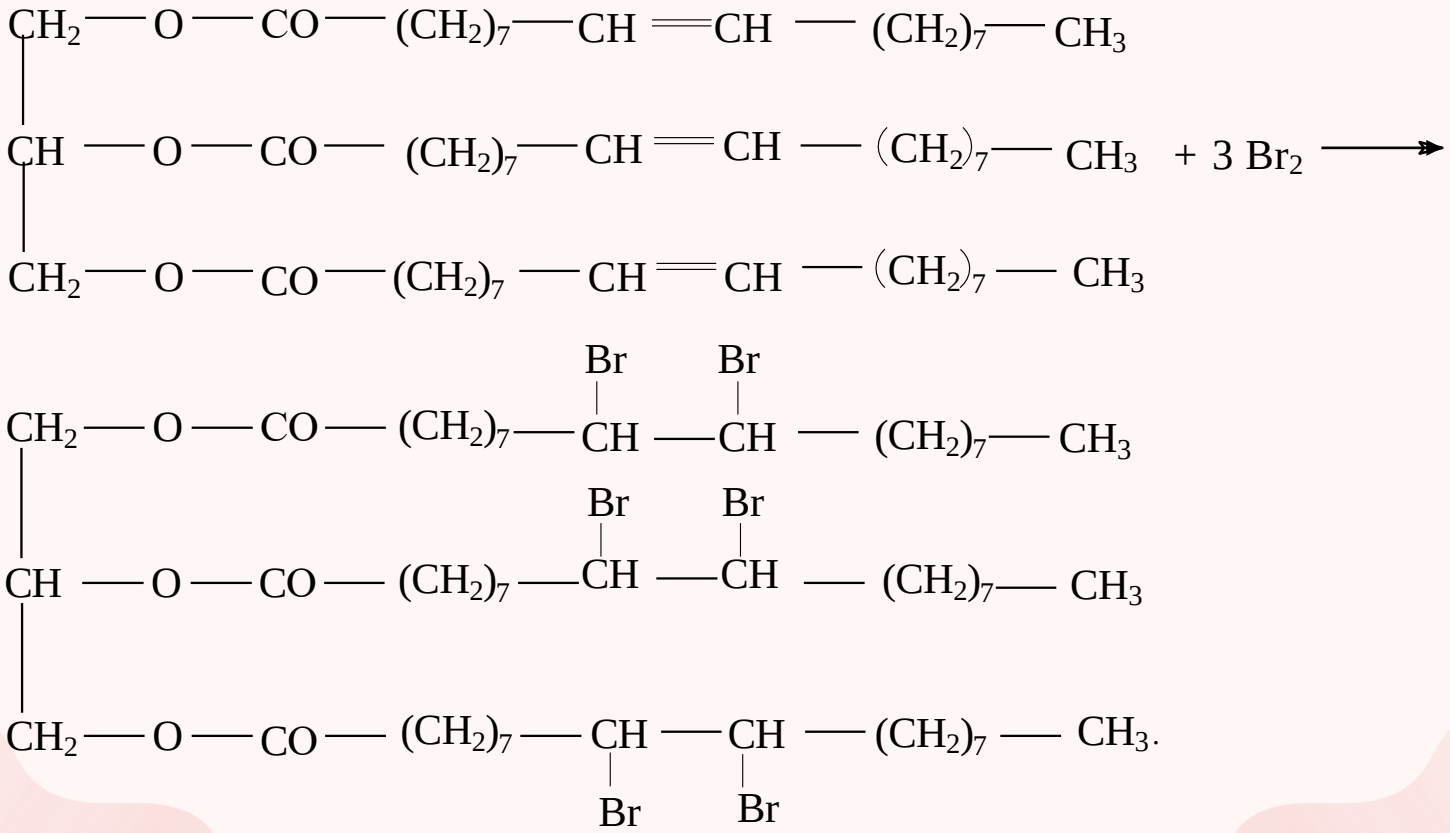
Продукти гідрогенізації олії – твердий жир (штучне сало, саломас).

Маргарин – харчовий жир, складається із суміші гідрованих олій (соняшникової, кукурудзяної, бавовняної), тваринних жирів (вершкового масла), молока і смакових добавок (солі, цукру, вітамінів А, Д), ароматизаторів та ін.

Хімічні властивості жирів

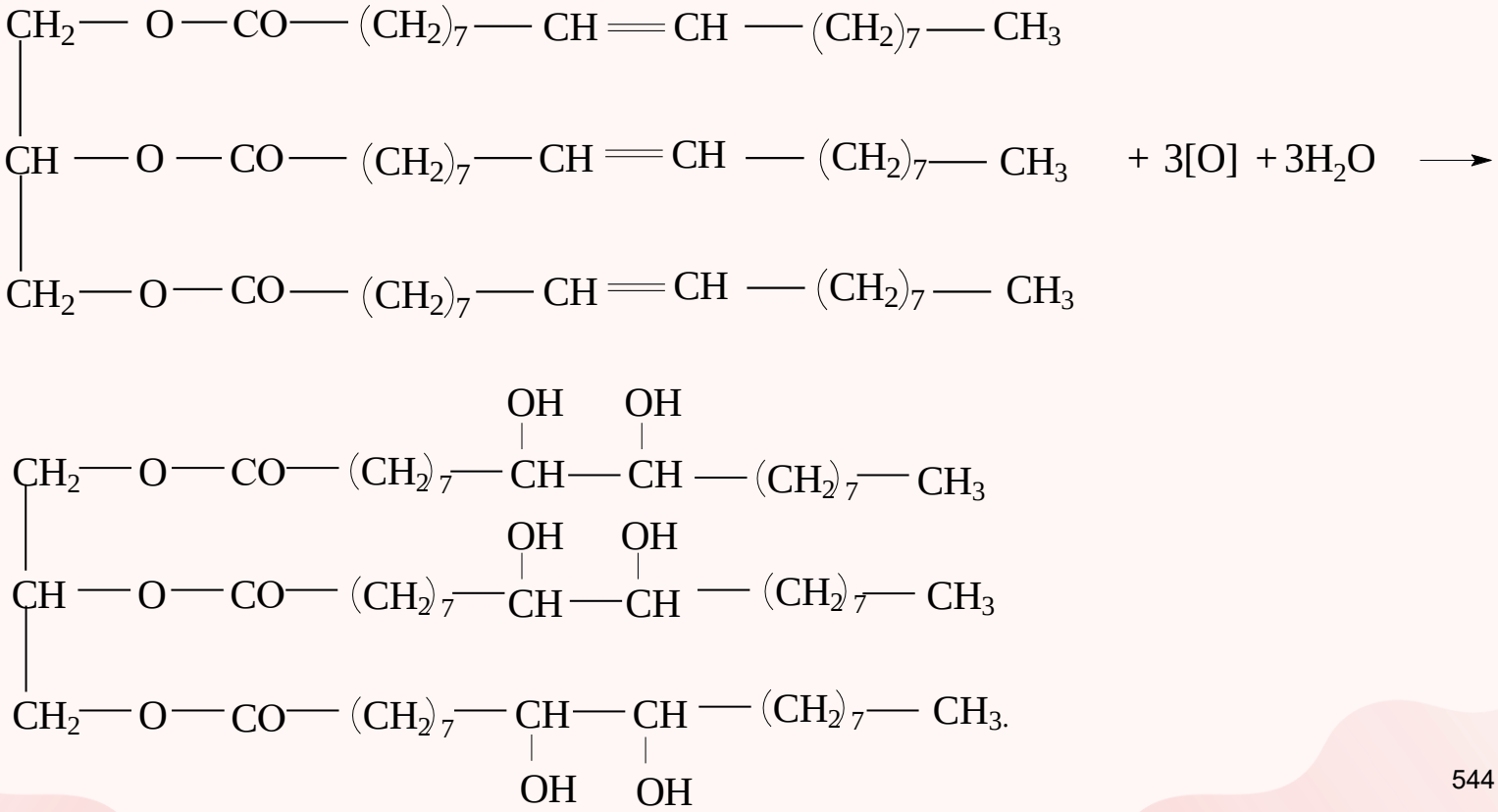
4. Взаємодія олій з бромною водою

(доказ ненасиченості карбонових кислот, що входять до складу олій):



Хімічні властивості жирів

5. Окиснення рослинних олій водним розчином калій перманганату



Хімічні властивості жирів

6. Згіркнення жирів. Багато жирів на повітрі гіркнуть – набувають неприємного смаку та запаху. Розрізняють два типи згіркнення – ***гідролітичне*** та ***окиснювальне***. Гідролітичне згіркнення у жирові проходить під впливом ферментів або мікро-організмів і призводить до утворення вільних жирних кислот.

Найбільш розповсюджений – ***окиснювальний*** тип згіркнення. Окиснення молекули жиру призводить до утворення альдегідів та кетонів з коротким ланцюгом, які мають неприємний смак та запах.

Для сповільнення окиснення жирів у них вводять ***антиоксиданти*** (поліфеноли, хінони, катехіни). Рослинні комбіжири, що надходять до продажу, не гіркнуть завдяки антиоксидантам.

Хімічні властивості жирів

7. Окиснення і полімеризація олій. Рослинні олії за їх відношенням до кисню поділяються на дві групи: ***“не здатні до висихання”***, які на повітрі залишаються, очевидно, незмінними (бавовняна, соняшникова, мигдальна та ін.) і ***“здатні до висихання”*** (лляна, конопляна, горіхова та ін.), які містять гліцериди ненасичених кислот переважно з двома чи трьома зв’язками і перетворюються на повітрі в прозору, еластичну, стійку до органічних розчинників і погоди плівку. Складний процес “висихання” полягає в окисненні і полімеризації кислот і прискорюється в присутності каталізаторів: оксиду свинцю, солей марганцю (сикативів). Бавовняна олія, зварена з оксидом свинцю і відома під назвою оліфи, застосовується для приготування фарб, лаків, лінолеуму.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. До складу олій входить ненасичена кислота:

A оксалатна;
B акрилова;
C олеїнова;
D стеаринова.

2. До складу твердих жирів входить кислота:

A мурашина;
B міристинова;
C оксалатна;
D масляна.

3. Яким із наведених реагентів можна відрізнити лінолеву кислоту від пальмітинової ?

A розчин амоніаку;
B етилацетат;
C розчин натрій гідроксиду;
D бромна вода.

4. Змішаним жиром є сполука:

A трипальмітин;
B олеопальмітостеарин;
C триолеїн;
D тристеарин.

Тестові завдання

5. Продуктом реакції омилення трипальмітину є сполуки:

A гліцерол і натрій пальмітат;
B гліцерол і етиловий спирт;
C гліцерол і пальмітинова кислота;
D етиловий спирт і пальмітинова кислота.

6. Скільки кратних зв'язків містить у своєму складі ліноленова кислота?

A один потрійний;
B два подвійних;
C три подвійних;
D один подвійний та один потрійний.

7. Оберіть формулу сполуки, яка є основою рідкого мила:

A C_2H_5COONa
B $C_{15}H_{31}COOK$
C CH_3COOK
D $C_{17}H_{35}COONa$

8. Реакція гідрування жиру використовується у виробництві:

A твердого мила;
B мийних засобів;
C маргарину;
D рідкого мила.

Тестові завдання

9. Вкажіть, до якого класу хімічних сполук належать мила:

A солі;
B основи;
C кислоти;
D естери.

10. У результаті реакції кислотного гідролізу тристеарину утворюється:

A стеаринова кислота;
B натрій стеарат;
C гліцерол;
D гліцерол і стеаринова кислота.

11. Для жирів характерні реакції:

A естерифікації і гідролізу;
B гідрування і галогенування;
C гідролізу і гідрування;
D піролізу і галогенування.

12. Вкажіть серед органічних речовин жири:

A естери вищих карбонових кислот і етанолу;
B етери вищих карбонових кислот і гліцерину;
C естери вищих карбонових кислот і гліцерину;
D похідні спиртів.

Тема 21.
Аміни

План

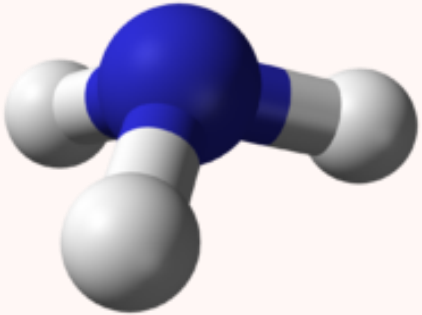
1. Поняття про аміни
2. Класифікація амінів
3. Номенклатура та ізомерія амінів
4. Способи отримання
5. Фізичні властивості
6. Хімічні властивості
7. Тестові завдання
8. Інтерактивні вправи

Список використаних та рекомендованих джерел

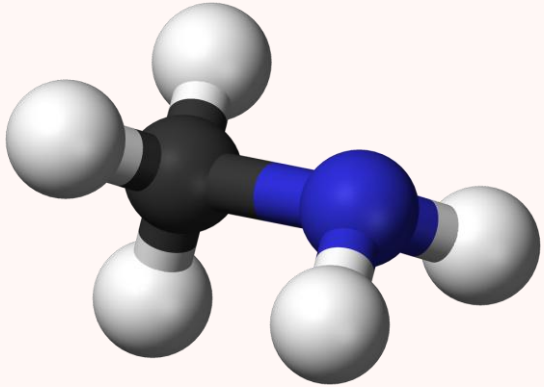
1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 234-247.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 429-442, 662-671.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 307-314.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 446-462.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 357-365, 377-392.

Поняття про аміни

Аміни – похідні амоніаку, що утворюються в результаті заміщення атомів Гідрогену на карбонові радикали



Будова молекули амоніаку NH_3



Будова молекули метиламіну $H_3C – NH_2$

Класифікація амінів

1. За кількістю атомів Гідрогену, заміщених в молекулі амоніаку на вуглеводневі радикали розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни.

Первинний амін

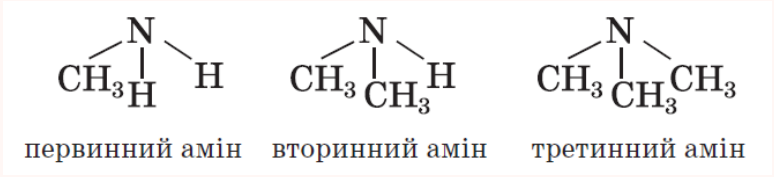
$R - NH_2$

Вторинний амін

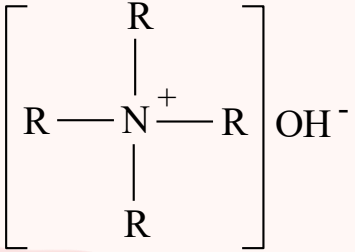
$R - NH - R$

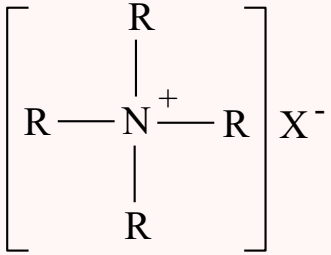
Третинний амін

$$R - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{N}} - R$$



Відомі також сполуки з четвертинним атомом Нітрогену – четвертинний гідроксид амонію і його солі:





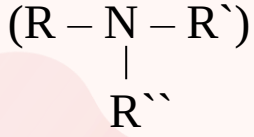
де X – атом Галогену (Cl, Br, F,J)

Класифікація амінів

Аліфатичні

Залежно від кількості вуглеводневих замісників:

- ***первинні***
  $(R – NH_2)$
- ***вторинні***
  $(R – NH – R`)$
- ***третинні***

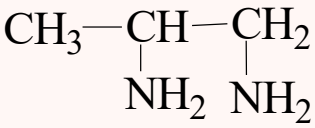


Залежно від кількості аміногруп:

- ***моноаміни***

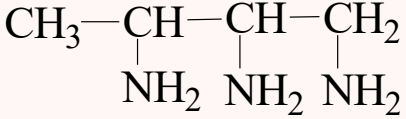
етиламін

- ***діаміни***



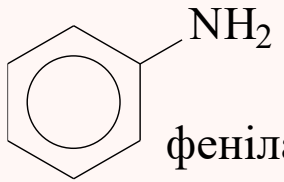
пропан-1,2-діамін

- ***триаміни***

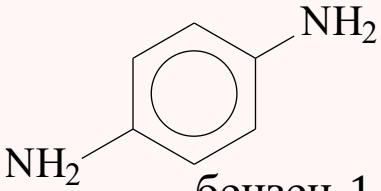


бутан-1,2-3-триамін

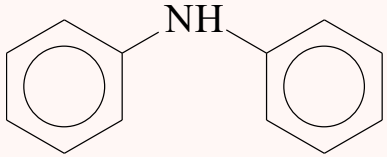
Ароматичні



феніламін (анілін)



бензен-1,4-діамін



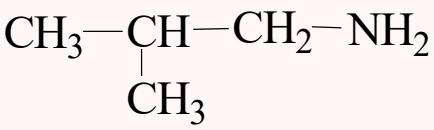
дифеніламін

Ізомерія амінів

1. Структурна

$CH_3 – (CH_2)_3 – NH_2$

бутан-1-амін

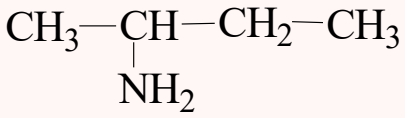


2-метилпропан-1-амін

2. Положення аміногрупи

$CH_3 – (CH_2)_3 – NH_2$

бутан-1-амін



бутан-2-амін

3. Ізомерія, зумовлена кількістю алкільних замісників біля атома Нітрогену

- первинні

$C_3H_7 – NH_2$

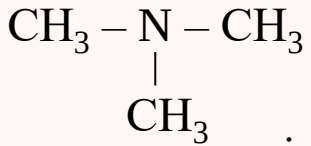
пропіламін

- вторинні

$C_2H_5 – NH – CH_3$

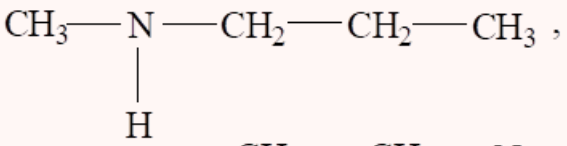
етилметиламін

- третинні

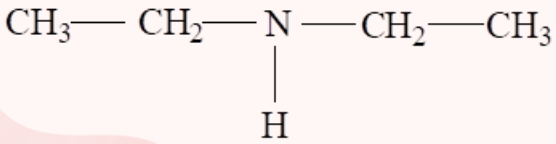


триметиламін

4. Метамерія



метилпропіламін



діетиламін

Номенклатура

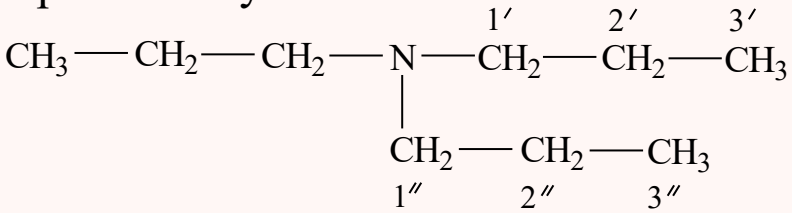
Первинні аміни називають, додаючи суфікс *–амін* до назви вуглеводневої групи (радикалу). При необхідності в нумерації атомів Карбону для визначення положення заміс-ників, то її розпочинають із атома Карбону, найближчого до NH_2-групи. Вторинні та третинні аміни, що містять однакові незаміщені алкільні групи, називають, ставлячи префікси *ди-* і *три-* перед назвою відповідних груп.

$CH_3 – CH_2 – NH – CH_3$ етилметиламін $CH_3 – CH_2 – NH – CH_2 – CH_3$ діетиламін

Аміни більш складної будови називають як похідні алканів, вказуючи положення амі-ногрупи цифрою і префіксом ***аміно-***:

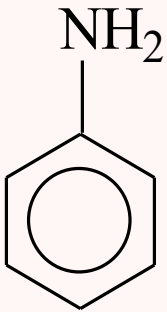
$CH_2(NH_2)–CH_2–CH_2–CH(CH_3)–CH_3$ 1-аміно-3-метилпентан

Вторинні та третинні аміни, що містять однакові незаміщені алкільні групи, нази-вають, ставлячи префікси ***ди-*** і ***три-*** перед назвою відповідних груп. При необхідності нумерації для позначення другої та третьої груп використовують локанти з одним і двома штрихами. Наприклад, для трипропіламіну:

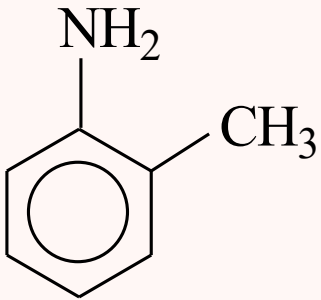


Номенклатура

Вторинні та третинні ароматичні аміни можуть бути і змішаними аліфатично-ароматичними. Первинні ароматичні аміни називають як амінопохідні ароматичних вуглеводнів, для багатьох із них в правилах IUPAC збережені тривіальні назви:



анілін



о-толуїдин

Способи отримання

1. Дія галогенопохідних алкілів на амоніак чи аміни (реакція Гофмана)

Аналогічно приєднанню до амоніаку галогеноводневої кислоти з утворенням, наприклад, хлористого амонію:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl;$$

може приєднуватись до амоніаку і галогенопохідне вуглеводнів, утворюючи сіль однозаміщеного амонію:

$$CH_3J + NH_3 \rightarrow [CH_3NH_3]J$$

йодистий метиламоній

Ця сіль в процесі реакції частково розкладається амоніаком, який не прореагував, з виділенням первинного аміну:

$$[CH_3NH_3]J + NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + NH_4J$$

метиламін

Август Вільгельм фон Гофман (08.04.1818-05.05.1892 рр.) німецький хімік-органік

Способи отримання

Первинний амін може, в свою чергу, приєднувати галоїдний алкіл, утворюючи сіль двохзаміщеного амонію:

$$CH_3NH_2 + CH_3J \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]J$$

йодистий диметиламоній

Із цієї солі при подальшій дії амоніаку може утворитись вторинний амін:

$$[(CH_3)_2NH_2]J + NH_3 \rightarrow (CH_3)_2NH + NH_4J$$

диметиламін

Цілком аналогічно вторинний амін дає сіль тризаміщеного амонію:

$$(CH_3)_2NH + CH_3J \rightarrow [(CH_3)_3NH]J$$

йодистий триметиламоній

А потім – третинний амін:

$$[(CH_3)_3NH]J + NH_3 \rightarrow (CH_3)_3N + NH_4J$$

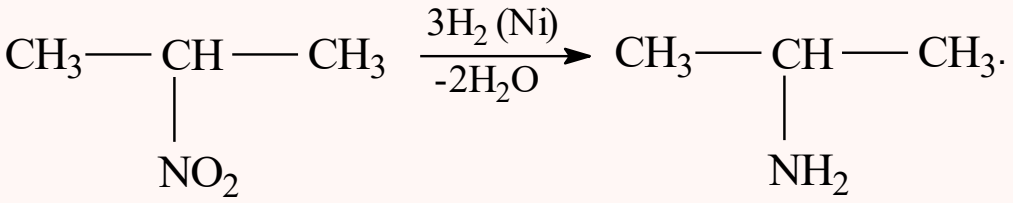
триметиламін

Нарешті і третинний амін, приєднуючи галоїдний алкіл, дає сіль чотиризаміщеної амонієвої основи: $(CH_3)_3N + CH_3J \rightarrow (CH_3)_4NJ$

йодистий тетраметиламоній

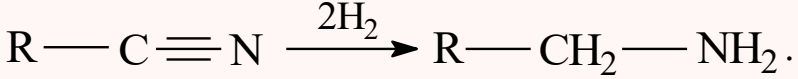
Способи отримання

2. Відновлення нітроалканів (kat – Ni, t = 310–320°C, P = 60–100 атм.):



2-нітропропан 2-амінопропан

3. Відновлення нітрилів здійснюють воднем (kat – Pd), утворюються первинні аміни:



4. Взаємодія спиртів з амоніаком. Аміни (первинні, вторинні, третинні) можуть бути отримані пропусканням суміші парів спирту і амоніаку через нагріті оксиди дво- і тривалентних металів (частіше всього Al_2O_3):

$$NH_3 + ROH \rightarrow RNH_2 + H_2O;$$

$$RNH_2 + ROH \rightarrow R_2NH + H_2O;$$

$$R_2NH + ROH \rightarrow R_3N + H_2O.$$

Способи отримання

5. Утворення ароматичних амінів (реакція Зініна) відновленням нітробензолу (kat – Ni):

$$C_6H_5 – NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5 – NH_2 + 2H_2O$$

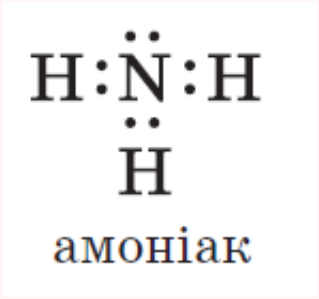
6. Утворення із амідів кислот (перегрупування Гофмана). Дією гіпохлоритів (гіпобромітів) лужних металів або галоїдів у лужному середовищі на аміди кислот утворюються первинні аміни, що містять на один атом Карбону менше, ніж вихідний амід:

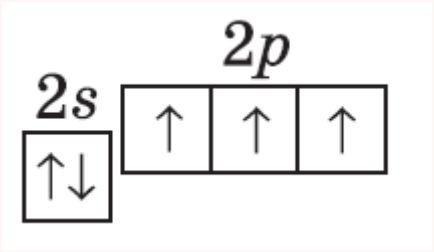
$$R – CO – NH_2 + NaOCl \rightarrow R – NH_2 + CO_2 + NaCl$$

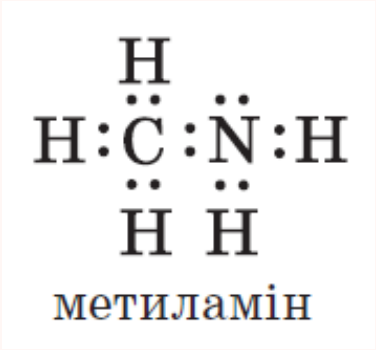
$$R – CO – NH_2 + Br_2 + 4NaOH \rightarrow R – NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

7. Бактеріальні процеси. Аміни утворюються в невеликих кількостях в різних бактеріальних процесах, наприклад, при гнитті органічних залишків, що містять білкові речовини. Найпростіші аміни знайдені також серед продуктів нормальної життєдіяльності деяких рослин.

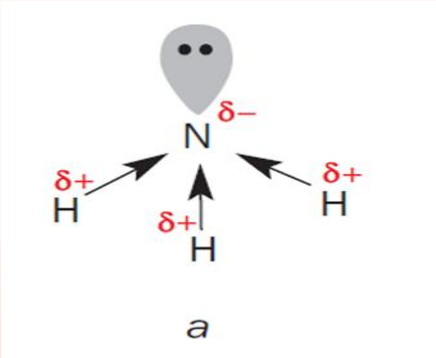
Електронна будова молекули амоніаку та амінів







Найбільш електронегативним у молекулі метиламіну, як і в молекулі амоніаку є атом Нітрогену. До нього зміщуються усі електронні пари сусідніх атомів (рис. 21.1).



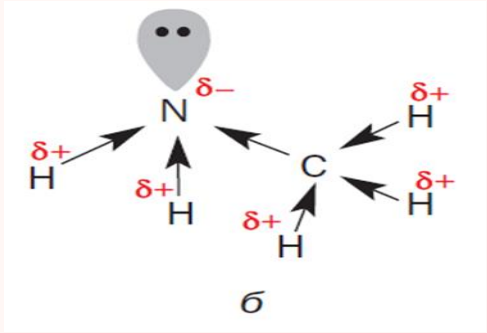


Рис. 21.1. Зміщення електронних пар у молекулах: а – амоніаку; б – метиламіну

Будова молекули аніліну

Молекула аніліну складається із двох частин: аміногрупи і бензольного кільця. Неподілена електронна пара атома Нітрогену утворює з р-електронами бензольного кільця спільну π-електронну систему (рис. 21.2, 21.3)

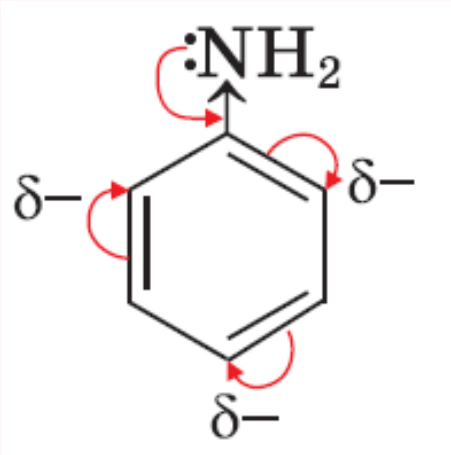


Рис. 21.2. Зміщення електронної пари атома Нітрогену на бензольне кільце

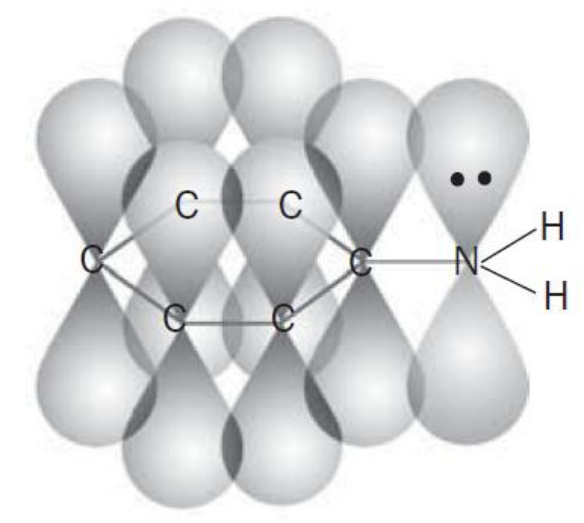


Рис. 21.3. π-електронна система в молекулі аніліну

Фізичні властивості аліфатичних амінів

За звичайних умов метиламін, диметиламін та триметиламін – гази з неприємним запахом, решта амінів рідкі або тверді (залежить від величини ланцюга).

Температури кипіння вищі, ніж відповідних вуглеводнів за рахунок утворення водневих зв’язків (рис. 21.4)

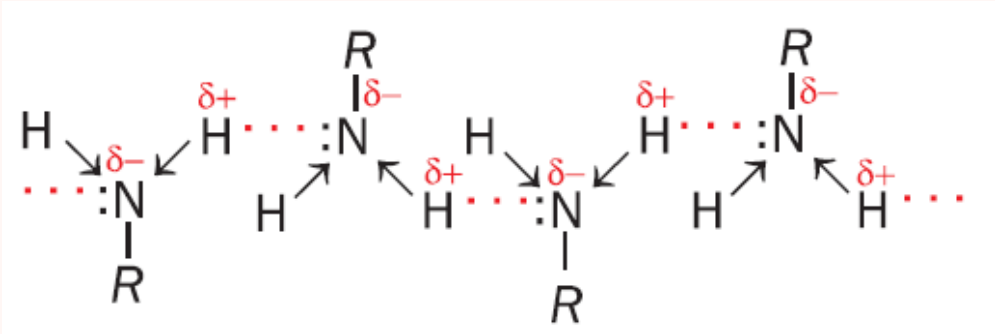


Рис. 21.4. Водневі зв’язки між молекулами первинного аміну

Усі ароматичні аміни є твердими речовинами.

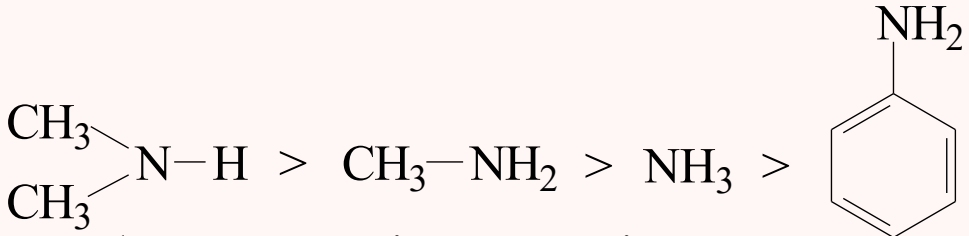
Хімічні властивості

Аміни – органічні основи. Атом Нітрогену в молекулах аміні має “неподілену” пару електронів, тому здатен приєднувати катіони Гідрогену, а отже взаємодіяти з кислотами:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ ; \qquad CH_3NH_2 + H^+ \rightarrow [CH_3NH_3]^+$$

йон амонію — йон метиламонію

Анілін є більш слабкою основою, ніж амоніак і насичені аміни, тобто гірше приєднує іон Гідрогену та слабше утримує його:



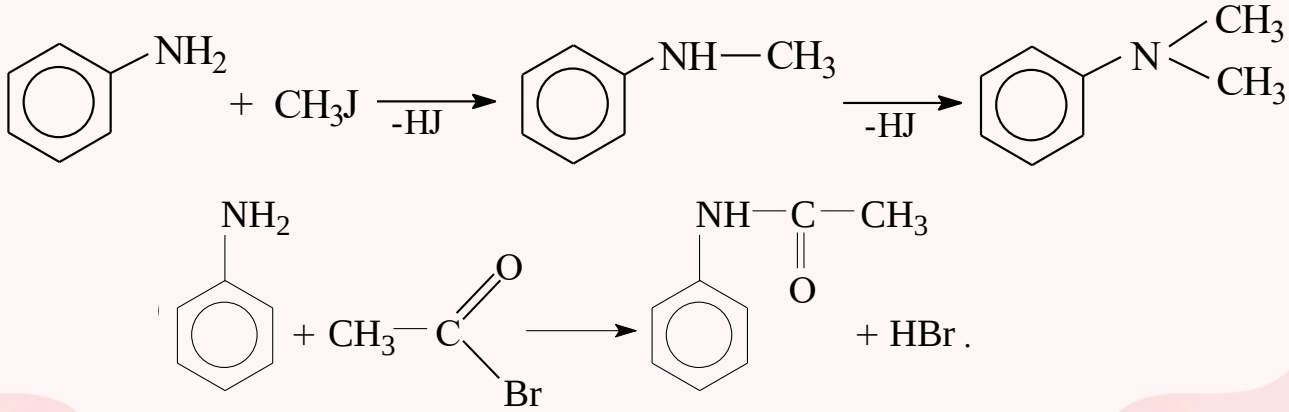
$$(CH_3)_2N{-}H > CH_3{-}NH_2 > NH_3 >$$

Це результат впливу бензольного кільця на аміногрупу

Хімічні властивості

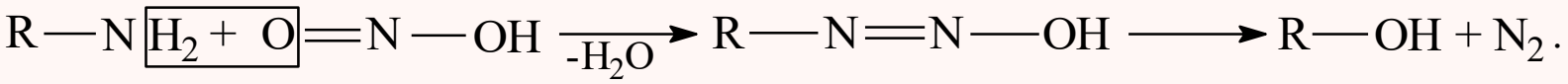
1. Солеутворення. Аміни з кислотами утворюють солі за рахунок приєднання протона кислоти до вільної пари електронів атома Нітрогену:

2. Алкілування та ацилювання амінів. За дії на аміни алкілгалогенідів чи галогеноангідридів карбонових кислот атоми Гідрогену аміногрупи можуть бути заміщені на радикали:

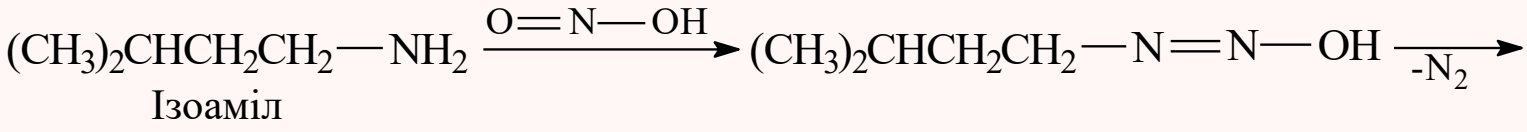


Хімічні властивості

3. Дія на первинні аміни нітритної кислоти. В результаті взаємодії нітритної кислоти з амінами (крім метиламіну і ароматичних амінів) виділяється вільний азот і утворюється спирт:

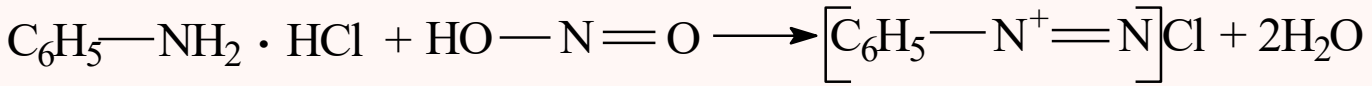


Взаємодія вищих первинних амінів з нітритною кислотою супроводжується утворенням ненасичених вуглеводнів:



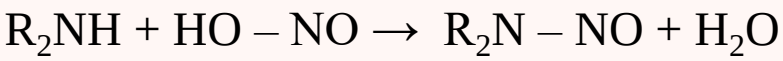
Хімічні властивості

При дії нітритної кислоти в кислих розчинах на холоді на анілін та інші ароматичні аміни (первинні) утворюються не феноли за аналогією з дією нітритної кислоти на первинні насичені аміни, а так звані ***солі діазонію***:

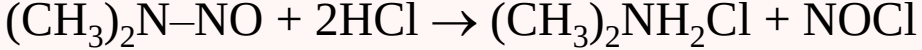


Ці солеподібні і доволі реакційно-здатні сполуки широко застосовуються в хімії барвників.

Вторинні аміни при дії нітритної кислоти виділяють воду, утворюючи ***нітрозаміни***:



При нагріванні нітроамінів з концентрованою хлоридною кислотою відбувається така реакція:



Третинні аміни з нітритною кислотою реагують тільки з утворенням солей

Окремі представники

Метиламін (амінометан) CH_3-NH_2 – газ. Використовується при синтезі пестицидів, лікарських препаратів і барвників антрахінонового ряду. При вдиханні метиламін викликає сильне подразнення шкіри, очей та верхніх дихальних шляхів. Вдихання метиламіну призводить спочатку до збудження, а потім пригнічення центральної нервової системи. Смерть може настати від зупинки дихання.

Диметиламін (N-метиламінометан) $(CH_3)_2NH$ – газ. Знаходить застосування як прискорювач вулканізації каучуку та як вихідний продукт при отриманні високоефективних лікарських препаратів (аміназин та інші). У великій кількості міститься в сечі людини. Як чиста речовина використовується як засіб для видалення волосся, барвниках, очисних засобах. Він також використовується як фунгіцид в аграрному секторі.

Вищі аміни (C_{12} – C_{20}) можна вводити в ущільнюючі склади, замазки, дорожні покриття і т. ін. Вони покращують адгезію матеріалів до вологих поверхонь. Ці аміни виявились добрими інгібіторами корозії сталі, алюмінію та інших матеріалів. Вищі жирні аміни знаходять застосування в лакофарбовій та гумовій промисловостях. Четвертинні солі таких амінів можуть використовуватись як катіоноактивні ПАР.

Окремі представники

Етилендіамін (1,2-діаміноетан) $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ – рідина з запахом амоніаку, $T_{кип.}$= 389,5 К, добре розчинна у воді; добре розчиняється в етиловому спирті, дещо гірше – в ефірі; зовсім не піддається розчиненню у бензолі та інших вуглеводнях. Контактуючи з вологими повітряними масами, димить. Використовується в хімічній, текстильній, лакофарбовій промисловості, у виробництві ПАР. В медицині використовують для консервації крові. Часто входить до складу ліків, наприклад, ранітидину, супрастіну та еуфіліну, здійснюють противиразковий, антиалергійний і снодійний вплив. Належить до токсичних матеріалів і вимагає чіткого дотримання дозувань.

Гексаметилендіамін (1,6-діаміногексан) $H_2N–(CH_2)_6–NH_2$ – кристалічна речовина з $T_{плав.}$= 315 К. Вступаючи в реакцію поліконденсації з адипіновою кислотою, утворює синтетичне поліамідне волокно – анід (в США, Франції та Італії воно називається найлоном-6,6, в Чехії – новадюром):

$$– [CO –(CH_2)_4 – CO – NH –(CH_2)_6 – NH]_n –$$

поліамід “анід”

Окремі представники

Анілін $C_6H_5NH_2$ – безбарвна рідина, малорозчинна у воді, розчинний у спирті, ефірі, бензені; під впливом повітря швидко темніє, стає коричневим, пари аніліну отруйні. Легше, ніж бензен вступає в реакції заміщення

Застосування аніліну:

- у виробництві барвників;
- фармацевтичних препаратів;
- вибухових речовин;
- Полімерів;
- прискорювачів вулканізації каучуку.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. З якими сполуками вступає в реакцію анілін за аміногрупою:

A мурашиною кислотою;
B нітритною кислотою;
C нітратною кислотою;
D оцтовою кислотою.

2. З якої сполуки реакцією відновлення добувають анілін:

A тринітротолуену;
B бензену;
C нітробензену;
D нітрометану.

3. Укажіть пару речовин, яку необхідно використати для добування діетиламіну:

A $NH_2 – CH_2 – CH_3$ і C_2H_5I;
B $CH_3 – NH_2$ і CH_3I;
C $NH – (CH_2 – CH_3)_2$ і C_2H_5I;
D $CH_3 – NH_2$ і C_2H_5I.

4. З якими сполуками вступає в реакцію анілін за аміногрупою:

A сульфатною кислотою;
B натрій хлоридом;
C етиловим спиртом;
D ацетил хлоридом.

5. Відновлення нітробензену для одержання аніліну вперше використав:

A Бутлеров;
B Менделєєв;
C Зелінський;
D Зінін.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. Вкажіть третинний амін:

A $H_3C - NH - C_6H_5$;
B $H_3C - NH_2$;
C $H_3C - N - (C_6H_5)_2$;
D $H_7C_3 - NH_2$.

7. Які продукти утворюються при взаємодії первинних амінів з нітритною кислотою:

A спирт, азот, вода;
B карбонова кислота, кисень, вода;
C спирт, вода;
D азот, вуглекислий газ, вода.

8. Формула ароматичного аміну:

A $CH_3 - NH_2$;
B $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$;
C $CH_3 - NH - CH_3$;
D $C_6H_5 - NH_2$.

9. Етиламін можна добути із:

A амінооцтової кислоти;
B етаналю;
C етилового спирту;
D діетилового етеру.

10. Анілін – це похідне амоніаку, у якого один атом Гідрогену заміщено на радикал:

A феніл;
B метил;
C циклогексил;
D ацетил.

Тема 22.
Амінокислоти

План

1. Класифікація та ізомерія
2. Номенклатура
3. Способи отримання
4. Фізичні властивості. Незамінні амінокислоти
5. Хімічні властивості
6. Біологічна роль
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 348-363.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 479-488.

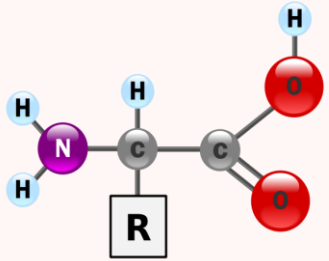
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 484-494.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 465-478.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 475-499.

Класифікація

Амінокислотами називаються органічні сполуки, що містять у молекулі одночасно карбоксильну і аміногрупу:



В природі амінокислоти дуже розповсюджені і відіграють винятково важливу роль у процесах життєдіяльності, бо саме із залишків амінокислот збудовані гігантські молекули носіїв життя – білків.

Амінокислоти класифікують за наступними ознаками:

1. Основністю (кількістю карбоксильних груп – COOH)

одноосновні $H_2N–CH_2–COOH$ – гліцин;

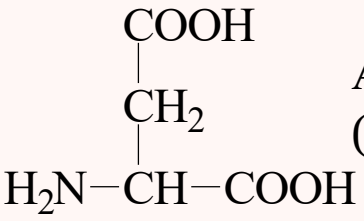
двоосновні $HOOC–CH_2–CH(NH_2)–COOH$ – аспарагінова кислота

2. Кількістю аміногруп

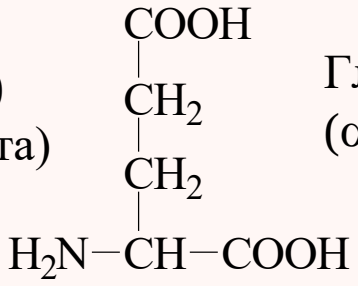
моноамінокислоти $H_2N–CH_2–CH_2–COOH$ β-аланін;

діамінокислоти $H_2N–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH(NH_2)–COOH$ – лізин

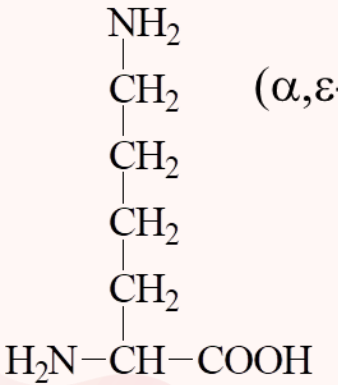
Моноамінодикарбонові кислоти
Диамінокарбонові кислоти



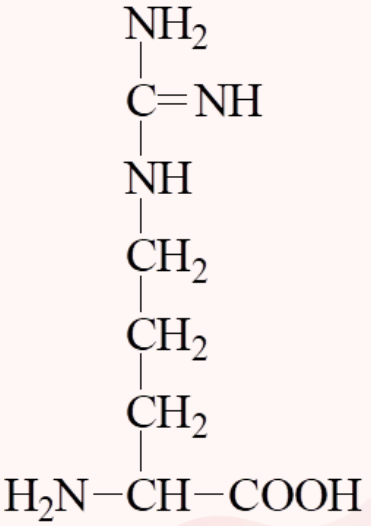
Аспарагінова кислота (Asp)
(α-амінобурштинова кислота)



Глутамінова кислота (Glu)
(α-аміноглутарова кислота)



Лізин (Lis)
(α,ε-діамінокапронова кислота)



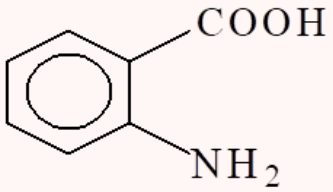
Аргінін (Arg)
(α-аміно-δ-гуанідиновалнеріанова кислота)

Класифікація

3. За характером органічного радикала, пов'язаного з карбоксилом:

- аліфатичні (насичені і ненасичені);
- ароматичні;
- жирно-ароматичні амінокислоти.

Наприклад, антранілова кислота і фенілаланін належать до класу ароматичних.



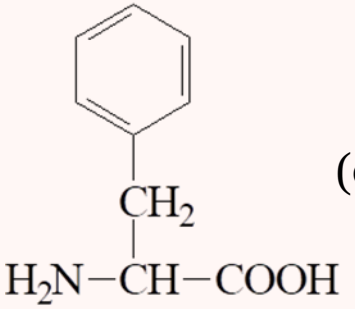
4. За наявністю інших функціональних груп. Існують кислоти, що містять також і інші функціональні групи (OH, SH, P, галогени і т. ін.):

$H_3C – CH(OH) – CH(NH_2) – COOH$ треонін

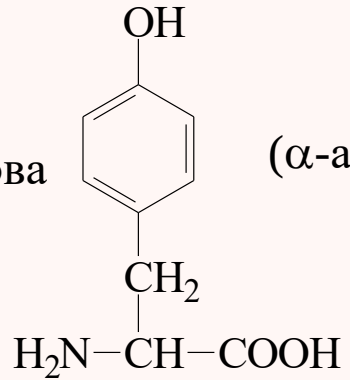
5. Амінокислоти діляться на ***протеїногенні*** (амінокислоти, що входять до складу білків) і ***непротеїногенні*** (не входять до складу білків);

6. Розрізняють амінокислоти ***незамінні*** (синтезуються лише в рослинах) і ***замінні*** (синтезуються і в рослинах, і в тваринних організмах).

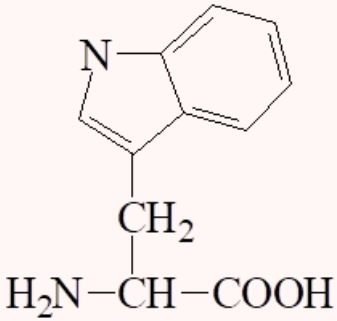
Ароматичні та гетероциклічні амінокислоти



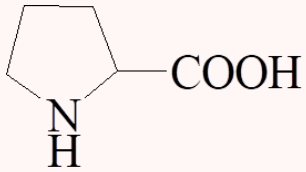
Фенілаланін (Phe)
(α-аміно-β-фенілпропіонова кислота)



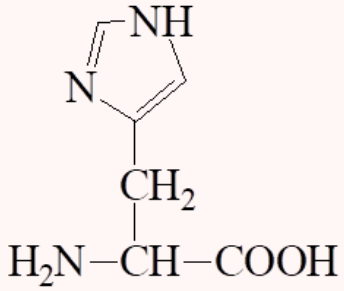
Тирозин (Tyr)
(α-аміно-β-*p*-оксифенілпропіонова кислота)



Триптофан (Trp)
(α-аміно-β-індолілпропіонова кислота)



Пролін (Pro)
(пролідин-α-карбонова кислота)



Гістидин (His)
(α-аміно-β-імідазолілпропіонова кислота)

Види ізомерії

Для амінокислот характерні наступні види ізомерії:

1. Структурна

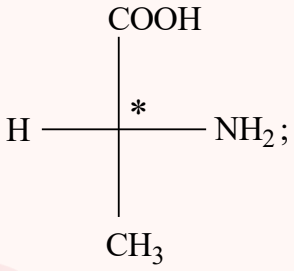
$H_2N – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – COOH$ і $H_2N – CH_2 – CH(CH_3) – CH_2 – COOH$

2. Ізомерія взаємного розташування карбоксильної і аміногруп (розрізняють α-, β- і т. ін. амінокислоти):

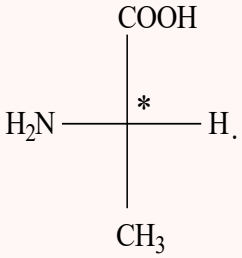
$CH_3 – CH(NH_2) – COOH$ α-аланін та $H_2N – CH_2 – CH_2 – COOH$ β-аланін

3. Оптична ізомерія. Усі природні амінокислоти, крім амінооцтової (гліцину), містять асиметричні атоми Карбону, тому вони мають ***оптичні ізомери (антиподи)***.

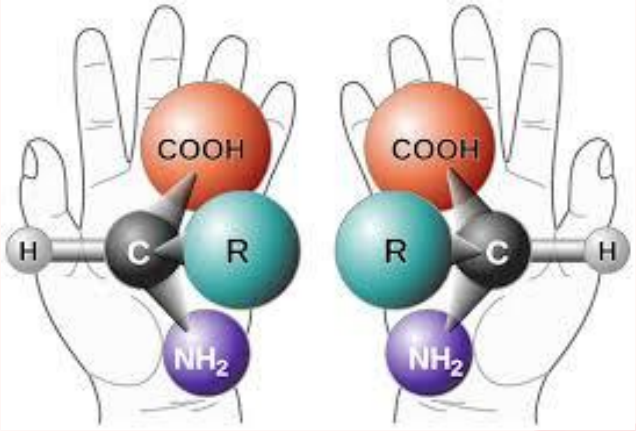
Розрізняють D- і L-ряди амінокислот:



D(-)-Аланін



L(+)- Аланін



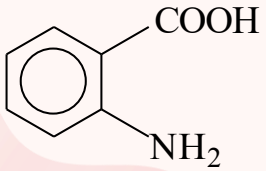
Номенклатура

У побут міцно ввійшли емпіричні (тривіальні) назви амінокислот, якими широко користуються в хімії, біологічних науках, технології, а також у сільськогосподарській науці і практиці:

$H_2N - CH_2 - COOH$ гліцин; $H_2N - CH_2 - CH_2 - COOH$ β-аланін

За Міжнародною номенклатурою IUPAG назви амінокислот будуються від назви відповідної карбонової кислоти із префіксом ***аміно-*** та зазначенням місця аміногрупи по відношенню до карбоксилу. Нумерація ланцюга починається від карбоксильної групи. Крім того, допускаються назви амінокислот за тривіальними назвами відповідних карбонових кислот з вказівкою грецькими літерами положення аміногрупи по відношенню до карбоксилу:

$H_2N - CH_2 - CH_2 - COOH$ 3-амінопропанова, β-амінопропіонова кислота, β-аланін



2-амінобензойна кислота
антранілова кислота

Способи отримання

Амінокислоти отримують трьома методами: ферментативним (мікробіологічним), гідролітичним та синтетичним.

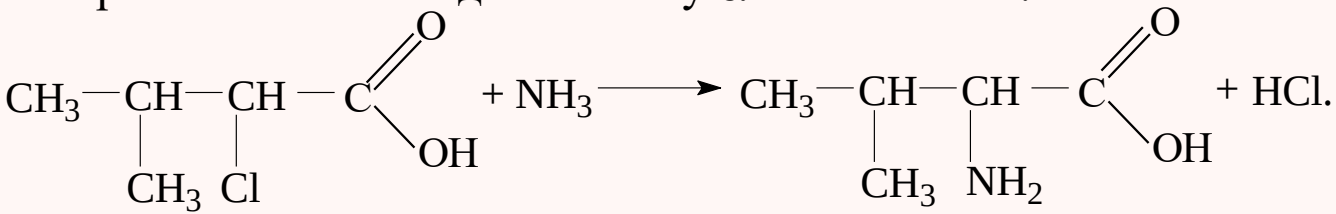
1. Ферментативний (мікробіологічний) метод. У зв'язку з широким застосуванням амінокислот як додатка до корму сільськогосподарських тварин і птиці, у промисловості широко використовують мікробіологічні методи синтезу. Нині вже освоєно мікробіологічне виробництво глутамінової і аспарагінової кислот, треоніну, аланіну, триптофану з використанням як сировини крохмалю, меляси та патоки. За ферментативного способу синтезу амінокислоти утворюються в процесі життєдіяльності бактерій.

2. Гідролітичний метод. Заснований на гідролізі білкових природних продуктів, наприклад рогів, копит, крові (відходів переважно м'ясної промисловості), із яких виділяють амінокислоти.

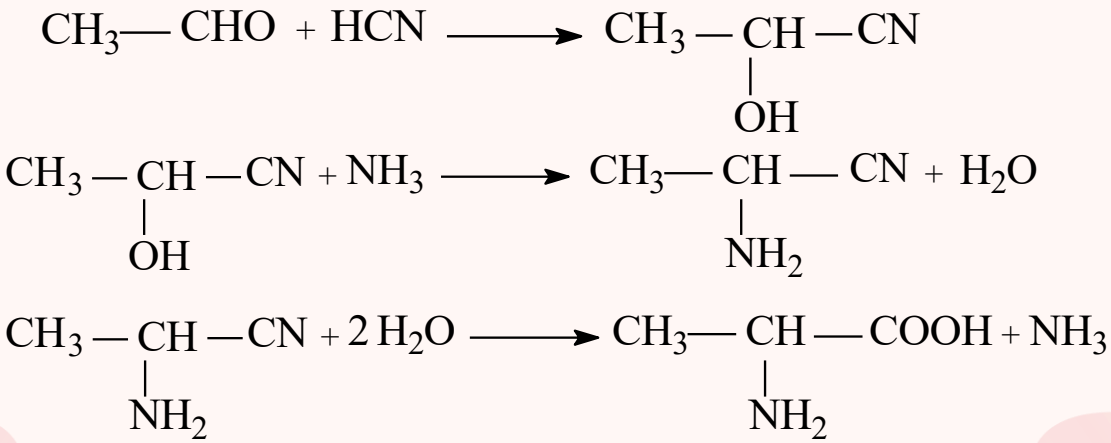
Способи отримання

3. Синтетичні методи

3.1. Дією амоніаку на α-галогенокислоти або їх солі. Сьогодні цей метод є основним промисловим методом синтезу α-амінокислот:

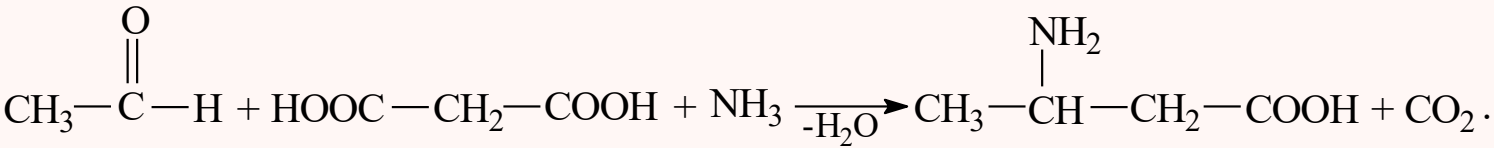


3.2. Взаємодія альдегідів або кетонів з ціанідною кислотою або її солями (амінонітрильний синтез):

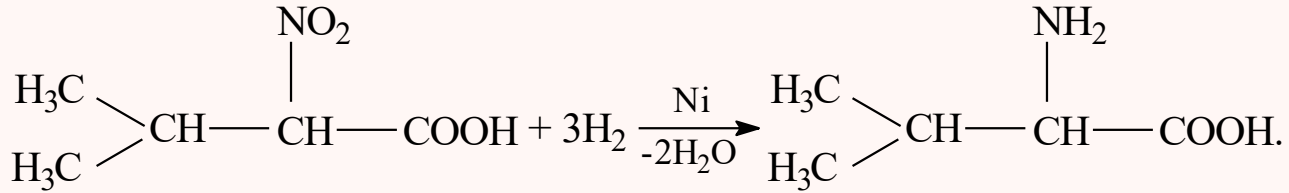


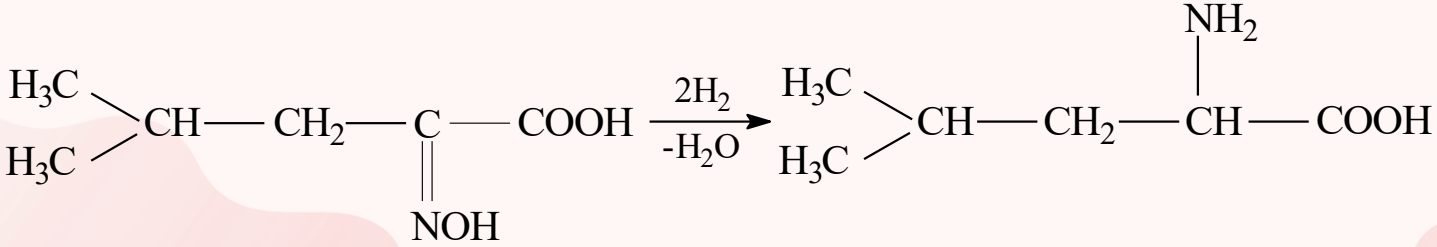
Способи отримання

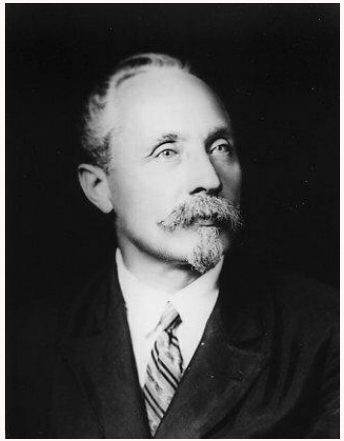
3.3. Метод В.М. Родіонова. β-Амінокислоти можна отримувати конденсацією альдегідів із малоновою кислотою та спиртовим розчином амоніаку:



3.4. Відновленням α-нітрокислот, оксимів або гідразонів α-оксикислот:







Родіонов Володимир Михайлович (16.10.1878-07.02.1954 рр.) хімік-органік

Фізичні властивості

Амінокислоти – це безбарвні нелеткі кристалічні, оптично активні речовини з температурами плавлення більшими, ніж у амінів і карбонових кислот, розчинні у воді. Багато з них є солодкими на смак.

Замінні

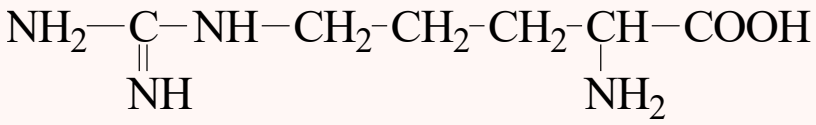
- Гліцин
- Аланін
- Серин
- Цистеїн
- Аспарагінова кислота
- Глутамінова кислота
- Тирозин
- Пролін
- Аспарагін
- Глутамін

Незамінні

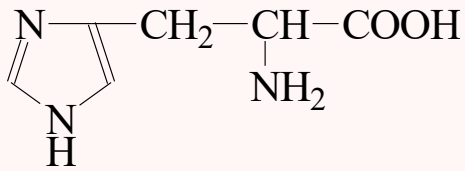
- Валін
- Лейцин
- Ізолейцин
- Лізин
- Треонін
- Метіонін
- Фенілаланін
- Триптофан

Для дітей

- Аргінін
- Гістидин

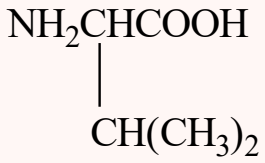
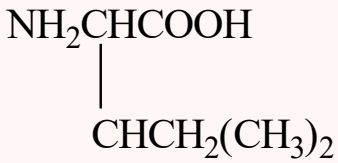
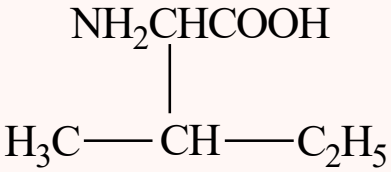
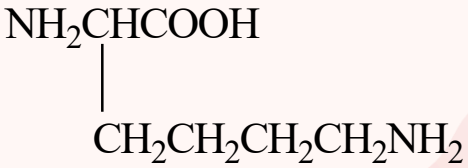


Аргінін

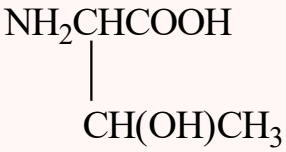
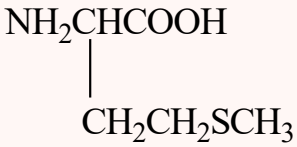
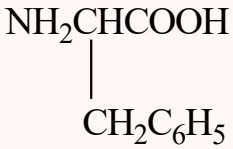
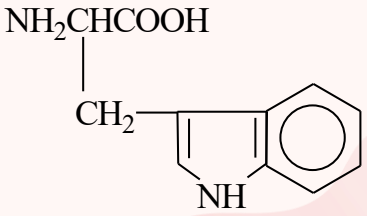


Гістидин

Незамінні амінокислоти

Тривіальна назва	Систематична назва	Формула
Валін	2-аміно-3-метил-бутанова кислота	
Лейцин	2-аміно-4-метил-пентанова кислота	
Ізолейцин	2-аміно-3-метил-пентанова кислота	
Лізин	2,6-диаміногексанова кислота	

Незамінні амінокислоти

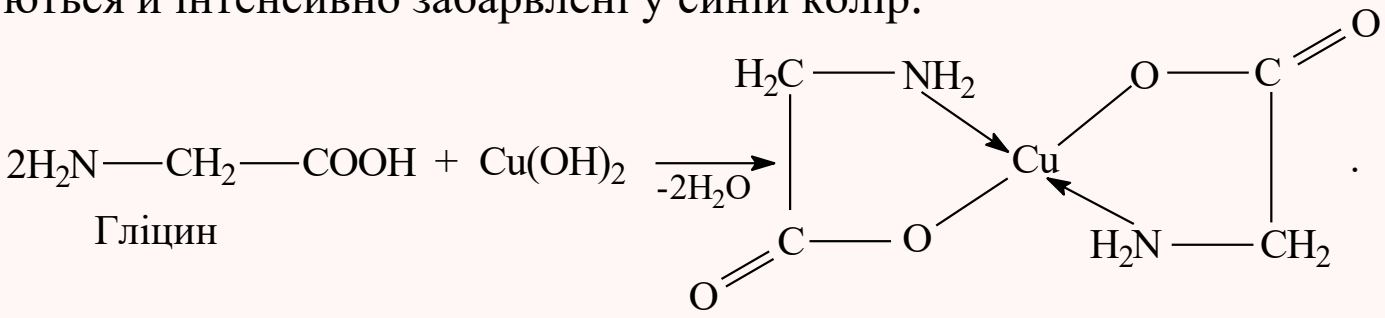
Тривіальна назва	Систематична назва	Формула
Треонін	2-аміно-3-гідрокси-бутанова кислота	
Метіонін	2-аміно-4(метилтіо)-бутанова кислота	
Фенілаланін	2-аміно-3-феніл-пропанова кислота	
Триптофан	α-аміно-β-(3-індоліл) пропанова кислота	

Хімічні властивості

Амінокислоти проявляють властивості, характерні як для кислот, так і для амінів. До того ж, амінокислоти мають специфічні властивості, притаманні сполукам з одночасним вмістом двох різних за своєю природою функціональних груп.

I. Реакції карбоксильної групи амінокислот

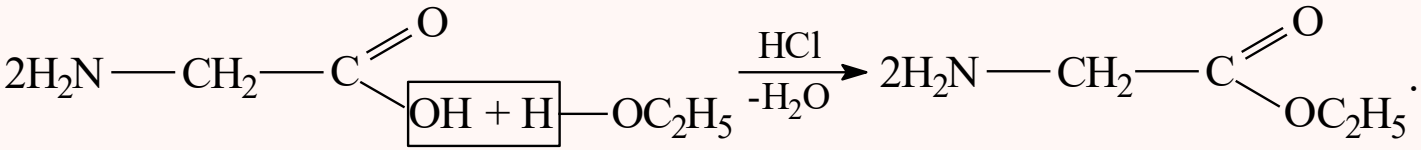
1.1. Утворення солей з основами. Як і аліфатичні кислоти, амінокислоти утворюють солі з основами. Крім звичайних солей, вони за певних умов можуть утворювати внутрішньокомплексні солі з катіонами важких металів. Дуже яскраво виражені внутрішньокомплексні солі α-амінокислот із купрумом (II) гідроксидом, що добре кристалізуються й інтенсивно забарвлені у синій колір:



мідна сіль гліцину

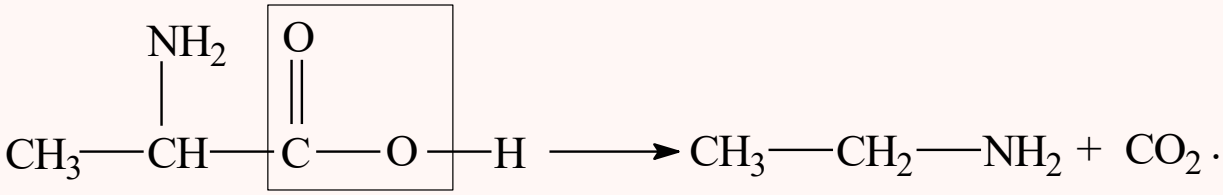
Хімічні властивості

1.2. Утворення естерів. Естери амінокислот отримують, діючи на амінокислоти спиртом у присутності кислоти:



етиловий естер
амінооцтової кислоти

1.3. Декарбоксилювання амінокислот. У природі, в рослинних і тваринних організмах поширений ферментативний процес декарбоксилювання амінокислот. При цьому виділяється CO_2 і утворюється амін, що містить на один атом Карбону менше:



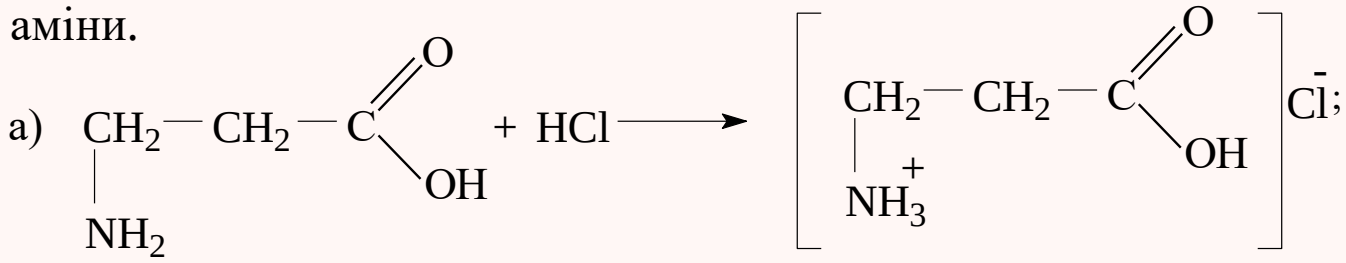
α-аланін

етиламін

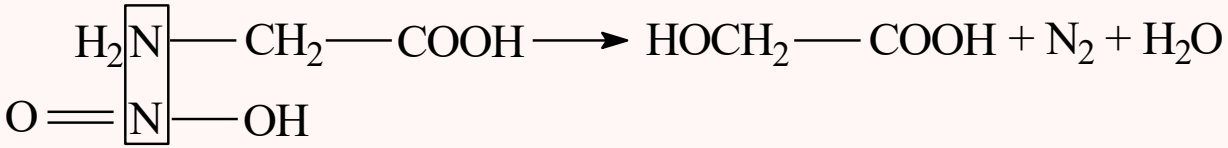
Хімічні властивості

II. Реакції аміногрупи амінокислот

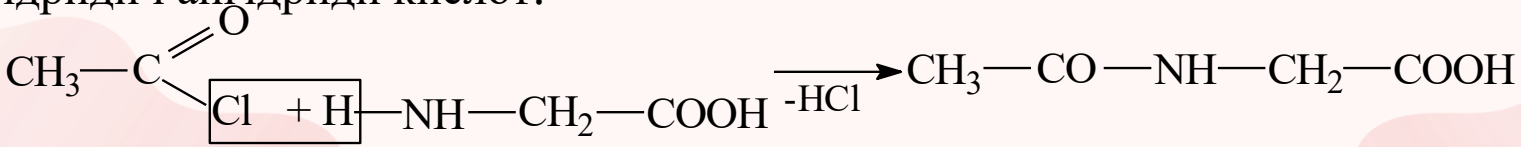
2.1. Утворення солей з кислотами. З мінеральними кислотами амінокислоти дають солі, як і аміни.



2.2. Дія нітритної кислоти (утворення оксикислот). При дії нітритної кислоти утворюються оксикислота і виділяються азот і вода:



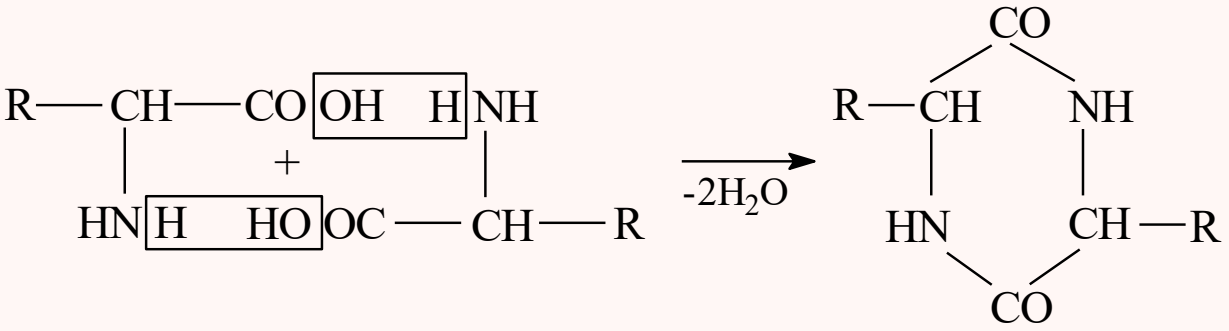
2.3. Отримання ацильних похідних. Як ацилюючі агенти застосовують галоген-ангідриди і ангідриди кислот:



Хімічні властивості

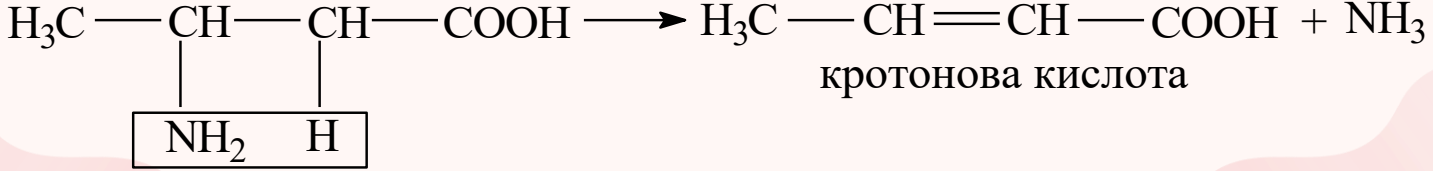
III. Відношення амінокислот до нагрівання

а) α-амінокислоти при нагріванні циклізуються утворюючи ***піперазини:***



дикетопіперазин

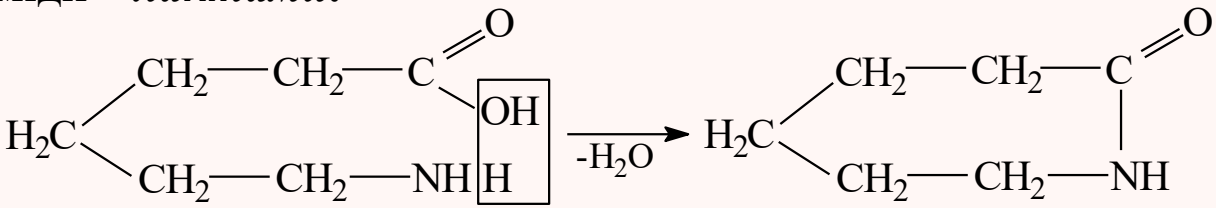
б) β-амінокислоти при нагріванні виділяють амоніак і перетворюються в ненасичені кислоти:



кротонова кислота

Хімічні властивості

в) γ, δ і ε-амінокислоти легко відщеплюють воду і циклізуються, утворюючи внутрішні аміди – ***лактами:***



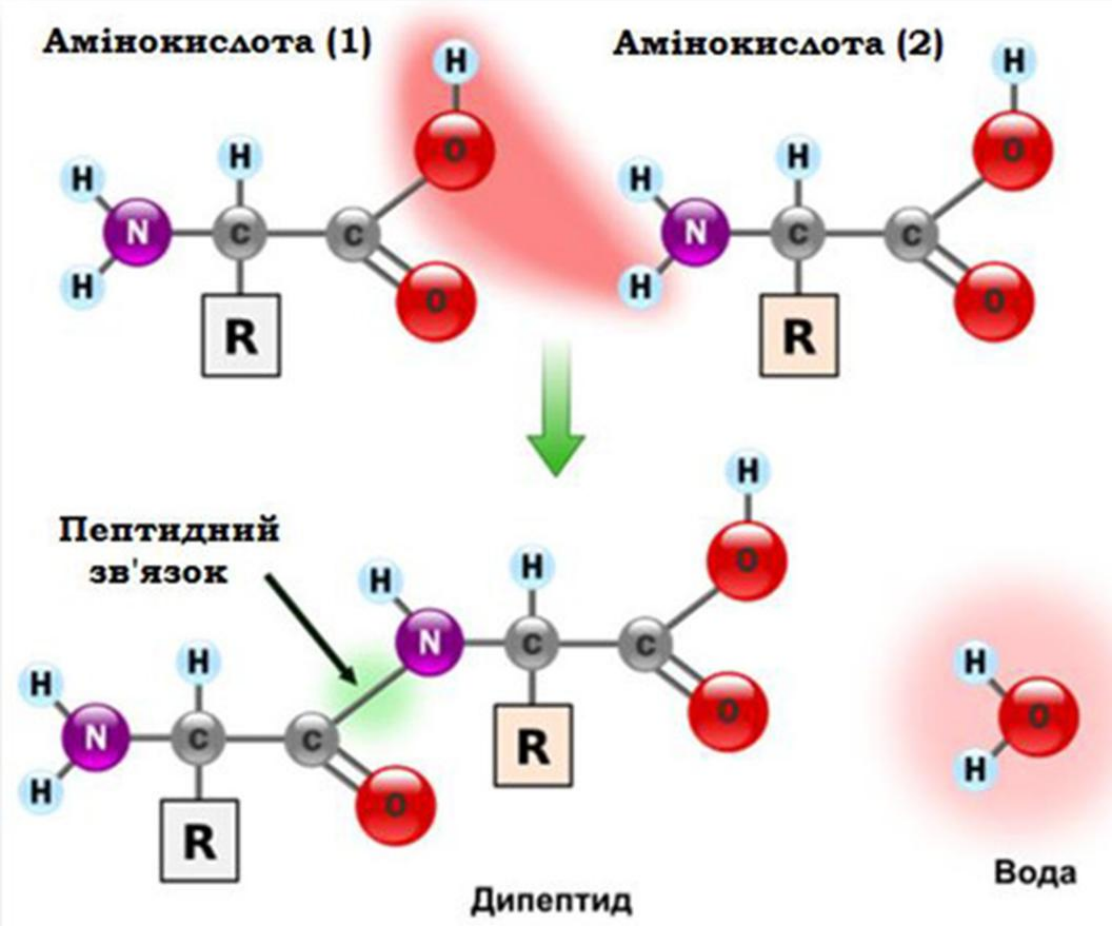
ε-амінокапронова кислота капролактам

При полімеризації капролактаму (або при конденсації ε-амінокапронової кислоти) утворюється високомолекулярна сполука – ***капрон***, із якого виготовляють капронове волокно:

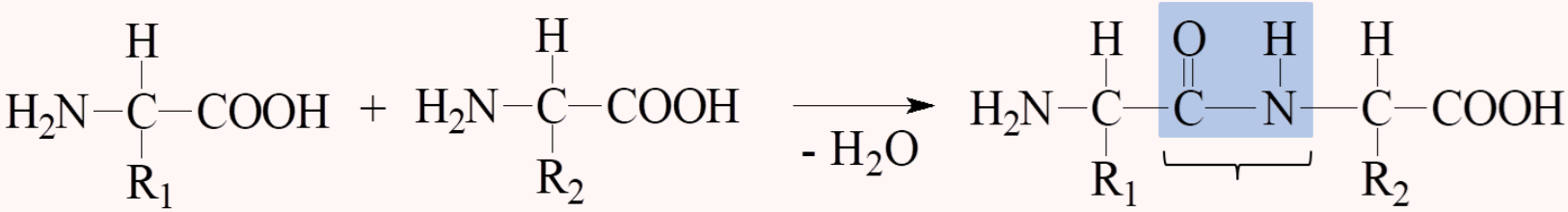
$$[- NH - (CH_2)_5 - CO - NH - (CH_2)_5 - CO -]_n$$

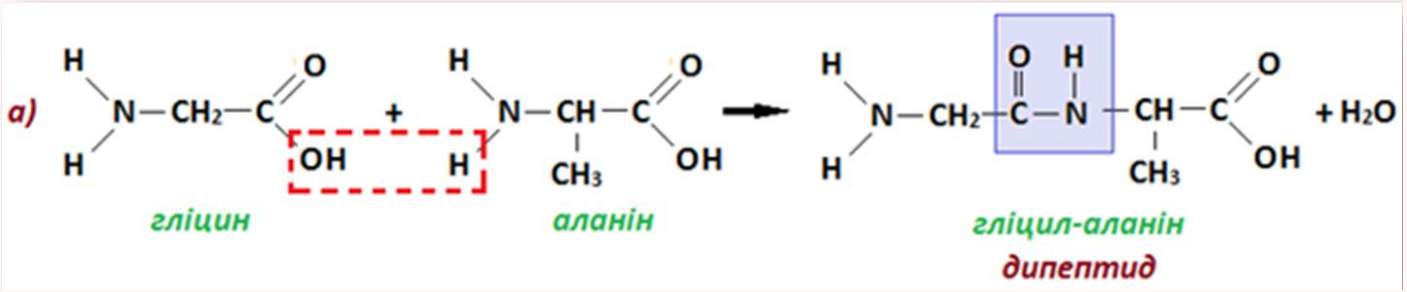
Амінокислоти можуть вступати в реакції поліконденсації з утворенням природних високомолекулярних сполук – ***поліпептидів***

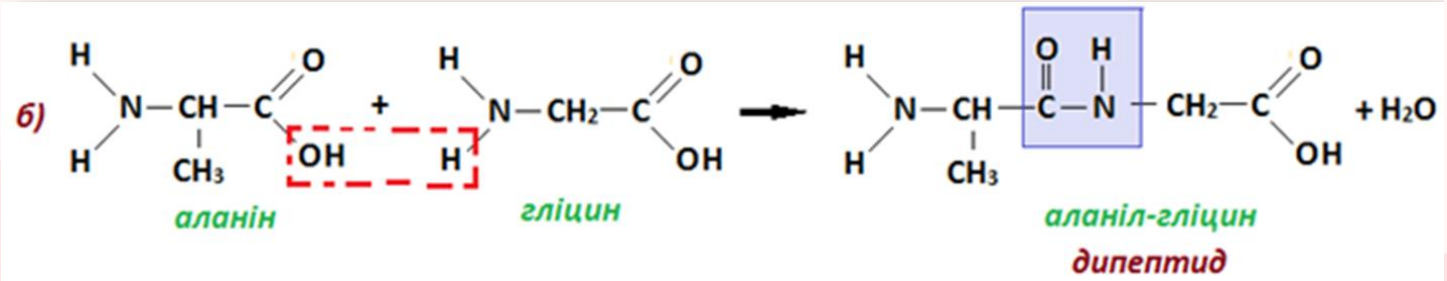
Схема утворення пептидного зв’язку



Схеми утворення дипептидів



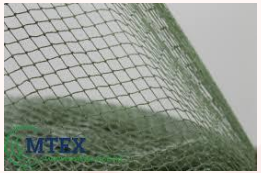




Застосування амінокислот

- ***у медицині*** у тому числі при порушеннях обміну речовин і захворюваннях органів травлення, при деяких захворюваннях центральної нервової системи
- ***для годівлі тварин***, в якості харчових добавок. Наприклад, на лізин, триптофан, треонін і метіоніном збагачують корми сільськогосподарських тварин,
- ***у харчовій промисловості***, додавання натрієвої солі глутамінової кислоти (глутамату натрію Е621) надає ряду продуктів м'ясний смак.
- як вихідні речовини для добування пластмас та штучних волокон:

із капронового волокна виготовляють одяг, штучне хутро, парашути, канати, рибальські сітки; із особливо міцного капрону виробляють кордову тканину для авто- та авіапокришок, деталі машин і приладів.



Біологічна роль

Амінокислоти беруть участь в обміні речовин, синтезі білків, входять до складу нуклеїнових кислот.

Біологічна роль амінокислот полягає в підтримці на постійному рівні pH клітинного соку. Деякі амінокислоти беруть участь у процесах біосинтезу глікогену й гормонів.

У загальному розумінні біологічна роль амінокислот полягає в тому, що це – “будівельний матеріал” для найскладніших у природі речовин – білків. Білкова їжа в органах травлення тварин і людини піддається гідролізу, утворені амінокислоти всмоктуються через стінки тонкого кишківника у кров та розносяться по всьому тілу. У клітинах тканин з амінокислот, які надійшли, синтезуються білки, властиві конкретному живому організму.

Із 20 α-амінокислот утворюються молекули різних білків, до того ж кожний організм на нашій планеті має особистий неповторний їх набір.

Незамінні амінокислоти

Лейцин. Одна з незамінних амінокислот. Поставляється усіма продуктами, що містять повноцінний білок – м'ясом, птицею, рибою, яйцями, молочними продуктами. Необхідна не тільки для синтезу протеїну організмом, але й для зміцнення імунної системи.

Лізин. Основні джерела – сир, риба. Одна з важливих складових у виробництві карнітину. Забезпечує належне засвоєння кальцію; бере участь в утворенні колагену (із якого потім формуються хрящі і сполучні тканини); бере активну участь у виробленні антитіл, гормонів і ферментів. Недавні дослідження показали, що лізин, покращуючи загальний баланс поживних речовин, може бути корисний при боротьбі з герпесом. Недолік може виражатися в підвищеній втомлюваності, нездатності до концентрації, дратівливості, пошкодження судин очей, втрати волосся, анемії і проблем в репродуктивної сфері.

Незамінні амінокислоти

Валін. Один з головних компонентів в рості і синтезі тканин тіла. Основне джерело – тваринні продукти. Досліди на лабораторних щурах показали, що валін підвищує м'язову координацію і знижує чутливість організму до болю, холоду та спеки.

Гістидин. Амінокислота, сприяє росту і відновленню тканин. У великій кількості міститься в гемоглобіні; використовується при лікуванні ревматоїдних артритів, алергій, виразок і анемії. Недолік гістидину може викликати ослаблення слуху.

Ізолейцин. Поставляється усіма продуктами, що містять повно-цінний білок – м'ясом, птицею, рибою, яйцями, молочними продуктами.

Незамінні амінокислоти

Метіонін. Головні джерела – зернові, горіхи та злакові. Важливий в метаболізмі жирів і білків, організм використовує її також для виробництва цистеїну. Є основним постачальником Сульфуру, який запобігає розлади у формуванні волосся, шкіри та нігтів; сприяє зниженню рівня холестерину, підсилюючи вироблення лецитину печінкою; знижує рівень жирів у печінці, захищає нирки; бере участь у виведення важких металів з організму; регулює утворення амоніаку і очищає від нього сечу, що знижує навантаження на сечовий міхур; впливає на цибулини волосся і підтримує зростання волосся.

Треонін. Важлива складова в синтезі пуринів, які, у свою чергу, розкладають сечовину, побічний продукт синтезу білка. Важлива складова колагену, еластину і протеїну емалі, бере участь у боротьбі з відкладенням жиру в печінці; підтримує більш рівну роботу травного і кишкового трактів; приймають загальні участь у процесах метаболізму і засвоєння.

Незамінні амінокислоти

Триптофан. Є первинним по відношенню до вітаміну В і серотоніну, який, беручи участь у мозкових процесах управляє апетитом, сном, настроєм і больовим порогом. Природний релаксант, допомагає боротися з безсонням, викликаючи нормальний сон, допомагає боротися зі станом неспокою і депресії; допомагає при лікуванні головного болю при мігрені; зміцнює імунну систему, зменшує ризик спазмів артерій і серцевого м'яза; разом з лізином бореться за зниження рівня холестерину.

Фенілаланін. Використовується організмом для виробництва тирозину і трьох важливих гормонів – епінерфіну, норепінерфіну і тироксину. Використовується головним мозком для виробництва Норепінерфіну – речовини, яка передає сигнали від нервових клітин до головного мозку; підтримує нас в у стані неспання і сприйнят-ливості; зменшує почуття голоду, працює як антидепресант та допомагає покращити роботу пам'яті.

Умовно незамінні амінокислоти

Тирозин. Використовується організмом замість фенілаланіну при синтезі білка. Головні джерела – молоко, м'ясо, риба. Мозок використовує тирозин при вироб-ленні норепінерфіну, що підвищує ментальний тонус. Багатообіцяючі результати показали спроби використовувати тирозин як засіб боротьби зі втомою і стресами.

Цистин (цистеїн). Якщо в раціоні достатню кількість цистину, організм може використовувати його замість метіоніну для виробництва білка. Основні джерела цистину – м'ясо, риба, соя, овес і пшениця. Цистин використовують в харчовій промисловості як антиоксидант для збереження вітаміну С у готових продуктах.

Замінні амінокислоти

Аланін. Є важливим джерелом енергії для м'язових тканин, головного мозку та центральної нервової системи; зміцнює імунну систему шляхом вироблення антитіл; активно бере участь у метаболізмі цукру і органічних кислот.

Аргінін. L-Аргінін викликає уповільнення розвитку пухлин і ракових утворень. Очищає печінку. Допомагає виділення гормону росту, зміцнює імунну систему, сприяє виробленню сперми і корисна при лікуванні розладів і травм нирок. Також корисний при розладах печінки, таких, як цироз.

Аспарагін. Аспартова кислота. Бере активну участь у виведенні аміаку, шкідливого для центральної нервової системи. Недавні дослідження показали, що аспартова кислота може підвищувати стійкість до втомлюваності.

Замінні амінокислоти

Карнітин. Карнітин допомагає зв'язувати і виводити з організму довгі ланцюжки жирних кислот. Печінка і нирки виробляють карнітин з двох інших амінокислот – глютаміну і метіоніну. У великій кількості поставляється в організм м'ясом і молочними продуктами. Вважається, що для найкращої утилізації жиру денна норма карнітину повинна становити 1500 міліграмів.

Орнітин. Орнітин сприяє виробленню гормону росту. Необхідний для роботи печінки та імунної системи.

Пролін. Гранично важливий для правильного функціонування зв'язок і суглобів; також бере участь у підтриманні працездатності і зміцнення серцевого м'яза.

Серін. Бере участь у створені запасів печінкою і м'язами глікогену; бере активну участь у посиленні імунної системи, забезпечуючи її антитілами; формує жирові "чохли" навколо нервових волокон.

Замінні амінокислоти

Глютамін. Важливий для нормалізації рівня цукру, підвищення працездатності мозку, при лікуванні імпотенції, при лікуванні алкоголізму, допомагає боротися з втомою, мозковими розладами – епілепсією, шизофренією і просто загальмованістю, потрібний при лікуванні виразки шлунка, і формування здорового травного тракту. У мозку перетворюється в глютамінову кислоту, важливу для роботи мозку.

Глютамінова кислота. Вважається природним "паливом" для головного мозку, покращує розумові здібності. сприяє прискоренню лікування виразок, підвищує опірність втомі.

Гліцин. Бере активну участь у забезпеченні киснем процесу утворення нових клітин. Є важливим учасником вироблення гормонів, відповідальних за посилення імунної системи.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Які функціональні групи завжди входять до складу амінокислот?

A – NO_2; **C** – SO_3H;
B – NH_2 та – COOH; **D** – CHO.

2. Яка амінокислота містить бензенове кільце?

A серин; **C** аланін;
B глутамінова кислота; **D** фенілаланін.

3. Яка із наведених сполук є амінокислотою?

A гліцин; **C** метиламін;
B ацетамід; **D** анілін.

4. З якими із наведених речовин реагує гліцин за участю аміногрупи?

A купрум(II) гідроксид; **C** хлоридна кислота;
B метанол; **D** металічний натрій.

5. Яка із наведених сполук є амінокислотою?

A етанол; **C** триптофан;
B етаналь; **D** анілін.

Тестові завдання

6. Яка амінокислота містить дві аміногрупи?

A лізин; **C** валін;

B метіонін; **D** треонін.

7. Методом Родіонова можна отримати:

A аміни; **C** α-амінокислоти;

B β-амінокислоти; **D** γ-амінокислоти.

8. Пептидною (амідною) є група атомів:

A – COOH; **C** – CO – NH –;

B – NH_2 ; **D** – $CONH_2$

9. Ізомерія амінокислот залежить від:

A розміщення аміногрупи і будови вуглеводневого радикала; **C** кольору сполук;

B їх температури плавлення; **D** хімічної будови.

10. Амінокислоти реагують зі спиртами, утворюючи:

A солі; **C** етери;

B естери; **D** оксиди.

Тема 23.
Поліпептиди.
Білки

План

1. Теоретичні основи
2. Виділення білків
3. Структура білкової молекули
4. Рівні структурної організації білкової молекули
5. Фізико-хімічні властивості білків
6. Хімічні властивості
7. Реакції на білки
8. Кольорові реакції
9. Класифікація білків

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 364-384.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 487-493.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 499-516.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 479-487.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 500-514.

Теоретичні основи

Білки – високомолекулярні органічні сполуки, що побудовані із залишків α-амінокислот, які з'єднані між собою пептидними зв'язками в довгі поліпептидні ланцюги, прямі і закручені. Вони становлять структурну та функціональну основу кожного живого організму, оскільки з їх діяльністю пов'язано існування живої матерії. Ф. Енгельс, враховуючи виняткову роль білків у життєвих явищах, писав: "Життя є спосіб існування білкових тіл, і цей спосіб існування полягає за своєю суттю в постійному самообновленні хімічних складових частин цих тіл… Скрізь, де ми знаходимо життя, ми бачимо, що воно зв'язане з яким-небудь білковим тілом, і скрізь, де ми знаходимо будь-яке білкове тіло, що не перебуває в процесі розкладу, ми без винятку знаходимо і явища життя".

В організмі білки виконують життєво важливі функції: структурну, захисну, каталітичну, транспортну, енергетичну, регуляторну, спадкову тощо.

Теоретичні основи

З діяльністю білків пов’язані живлення, подразливість, скорочення, ріст, розвиток, розмноження, регуляція свого хімічного складу та функцій, пристосування до зовнішнього середовища і смерть, тобто всі прояви життя.

Білки – необхідний продукт харчування людини (в середньому раціон повинен містити щоденно 80-400 г/добу), є сировиною для харчової, легкої та хімічної промисловості.

Білки складають 45-50% сухої маси живого організму. Це і було причиною їх першої наукової назви – “протеїни” (грец. *protos* – перший, найважливіший).

Для білків характерний постійний елементарний склад. Так, білкова молекула містить: Карбону – 50,6-54,5%, Оксигену – 21,0-23,5, Нітрогену – 15-19, Гідрогену – 6,5-7,5, Сульфуру – 0,3-2,5, Фосфору – 0,0-2,0, Феруму – 0,0-0,4 % та ін.

Виділення білків

Маса білків становить близько 0,01 % маси земної кулі (близько 10^{16} т). Джерелом для отримання білків є органи, тканини тварин і рослин, мікробна маса, які багаті білковими речовинами. Останнім часом інтенсивно розробляються та впроваджуються методи синтетичного одержання білків. Такими методами одержано РНКазу, інсулін, лізоцим, цитохром, соматотропін, декілька гормонів пептидів (вазопресин, окситоцин тощо). Успішно вирішується проблема виділення індивідуальних білків із різних сумішей. Так, органічна хімія зараз має комплекс методів виділення та ідентифікації білків. Перш за все, природну сировину подрібюють на спеціальних валкових або кульових млинах і гомогенізаторах, часто застосовують метод перемінного заморожування і розморожування (метод “нітрогенної бомби”). Всі операції виділення білків проводяться при температурі не вище 278К без застосування сильних реагентів. Білки з таких сумішей екстрагують сольовими розчинами (натрій хлориду, амоній хлориду і т. ін.), потім їх розподіляють на окремі фракції (реакціями осадження етанолом, іонами важких металів, хроматографією та іншими методами). Виділений індивідуальний білок очищують методами діалізу, електродіалізу, ультрафільтрації, перекристалізації, гельфільтрації тощо.

Стуктура білкової молекули

Для білків характерна складна будова їх молекул. У різні періоди розвитку органічної хімії вона вивчалась видатними хіміками різних країн світу: харків'янином О. Я. Данілевським (1888-1891 рр.), німецьким хіміком-органіком Е. Фішером (1899-1919 рр.), російським хіміком-органіком М.Д. Зелінським (1906-1934 рр.), американським фізиком і хіміком Л. Полінгом (1946-1951 рр.) та ін.

Головними структурними одиницями, які формують білкову молекулу, є 20 амінокислот, 2 аміди (аспарагін і глутамін) і 2 імінокислоти (пролін і оксипролін). Залишки амінокислот, що з'єднані між собою в довгі поліпептидні ланцюги, створюють основу структури білкової молекули.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено в такому ланцюгу між залишками амінокислот валентні кути і навіть міжатомні відстані (рис. 23.1).

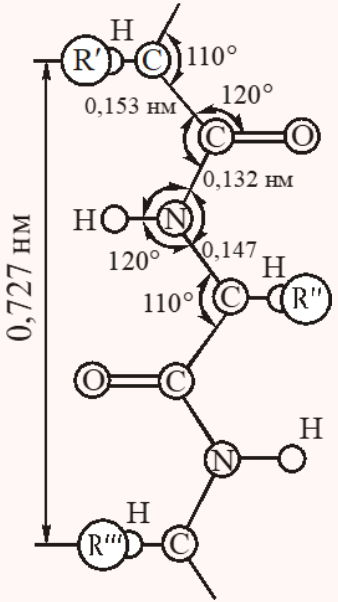
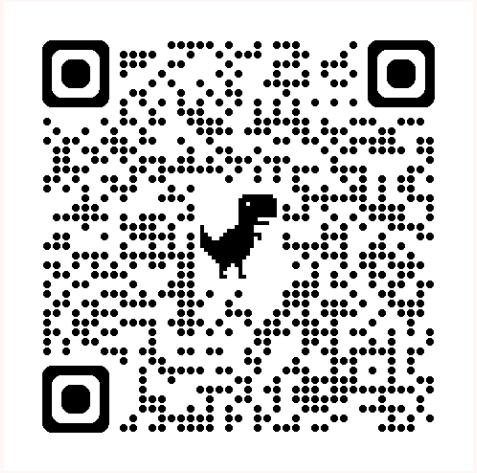


Рис. 23.1. Валентні кути і міжатомні відстані в поліпептидному ланцюзі білкової молекули

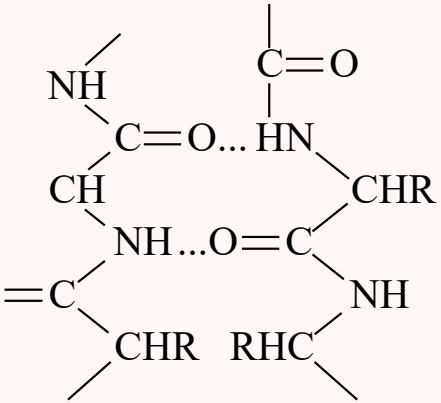
Стуктура білкової молекули

Після з’єднання амінокислот у поліпептидний ланцюг залишаються вільними від пептидних зв’язків (–CO–NH–) бокові розгалуження білкової молекули, які зумовлюють різноманітність її хімічних властивостей: карбоксильні групи аспарагінової і глутамінової кислот, аміногрупи лізину і оксилізину, гуанідинова група аргініну, імідазольна група гістидину, гідроксильна група серину і треоніну, фенольна група тирозину, сульфгідрильна група цистеїну, дисульфідна група цистину, тіоестерна група метіоніну, бензинове кільце фенілаланіну і тирозину, індольне ядро триптофану тощо.

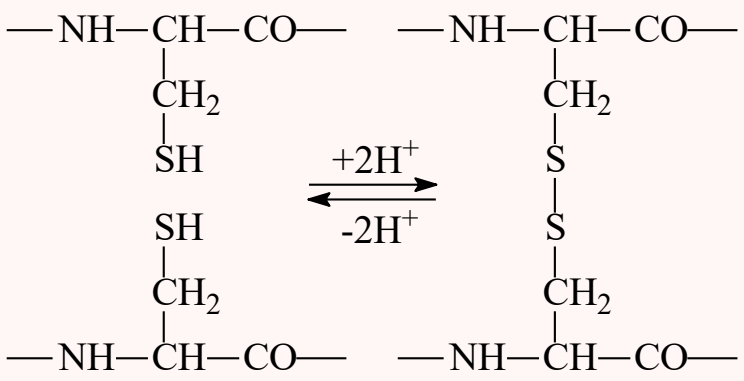


Бокові розгалуження білкових поліпептидних ланцюгів взаємодіють між собою, надаючи білковій молекулі структурну і функціональну лабільність її численних зв’язків:

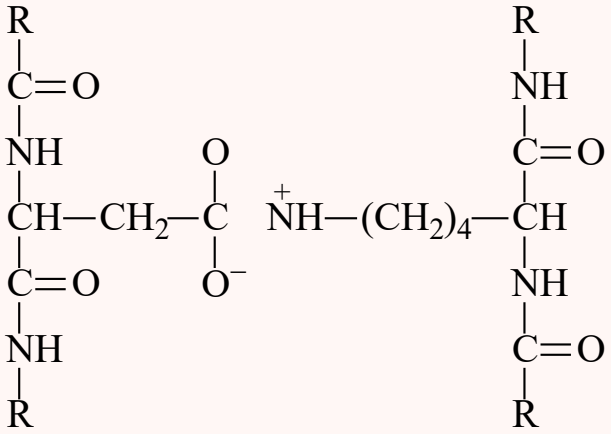
Стуктура білкової молекули



водневий зв’язок



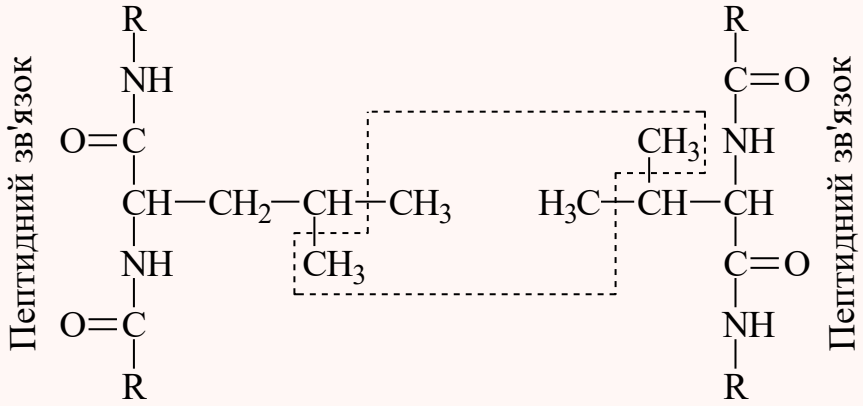
дисульфідний зв’язок



іонний зв’язок

Стуктура білкової молекули

Крім того, в молекулі білка під впливом вандерваальсових сил між зближеними вуглеводневими радикалами амінокислот (валіну, аланіну, лейцину, ізолейцину, фенілаланіну, триптофану) формуються гідрофобні зв’язки, що, в свою чергу, призводить до утворення симетричних крапель, які мають найменшу поверхню контакту з водою:



залишок лейцину залишок валіну

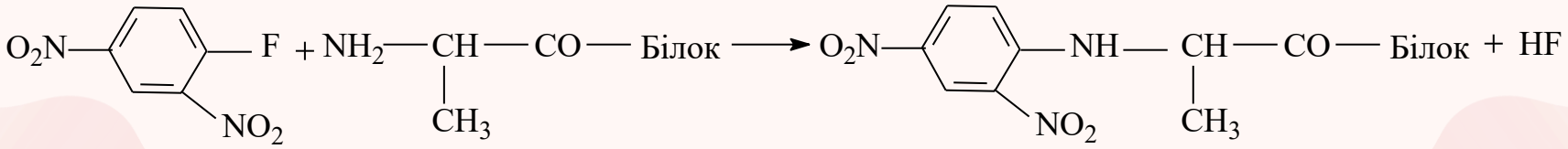
Виникає колоїдна частинка, всередині якої розміщені гідрофобна, зовні – гідрофільна частини молекули.

Рівні структурної організації білкової молекули

Розрізняють чотири рівні структурної організації білкової молекули – первинний, вторинний, третинний і четвертинний.

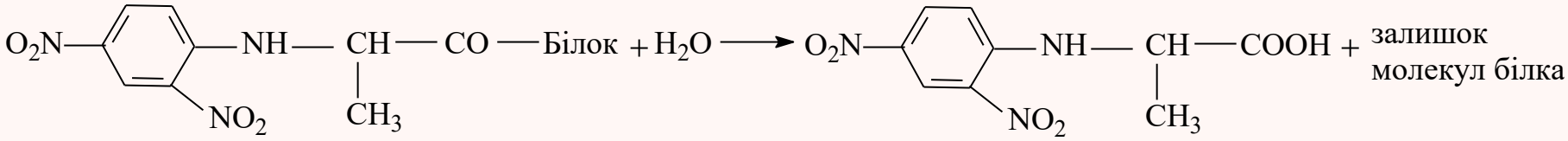
Первинна структура молекули білка визначається кількістю та послідовністю амінокислотних залишків у ній, які з'єднані між собою пептидними зв'язками. Визначення проводять за методом Сенгера (1949-1954 рр.). Виділений білок обробляють розчином динітрофторбензену (ДНФБ).

На першому етапі процесу утворюється ДНБ-білок:



Рівні структурної організації білкової молекули

У подальшому ДНБ-білок гідролізується, що призводить до утворення залишку молекули білка і ДНБ-амінокислоти (в нашому випадку ДНБ-аланіну):

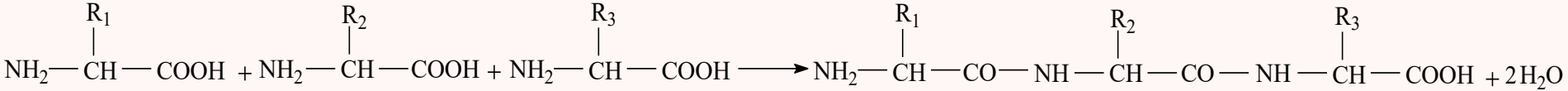


ДНБ-Аланін із суміші виділяють і гідролізують, внаслідок чого утворюються динітробензол і аланін. Залишок білка вступає в реакцію з новими порціями ДНФБ до того часу, поки вся молекула білка не розщепиться на амінокислоти. На основі виділених поступово амінокислот створюється карта первинної структури білкової молекули. При створенні такої карти керуються результатами проведеного вище аналізу амінокислотного складу білкової молекули.

Рівні структурної організації білкової молекули

Для прикладу можна навести первинну структуру природного трипептиду глутатіону (γ-глутамілцистеїнілгліцину), при гідролізі молекули якого утворюються три амінокислоти – глутамінова, цистеїн і гліцин. Така структура формується за рахунок двох пептидних ковалентних зв'язків між α-карбоксильною групою амінокислоти і α-аміногрупою другої амінокислоти.

Складніша первинна структура білкової молекули наведена нижче. В схемі бокові групи показано літерою R. Такими групами можуть бути бокові відгалуження самих амінокислот, пептидів і поліпептидів:



первинна структура білкової молекули

Первинна структура вивчена для багатьох білків.

Рівні структурної організації білкової молекули

Для прикладу наведено схему первинної структури ферменту лізоциму, який каталізує гідроліз (β-1,4-глікозидних зв'язків між залишками аміноцукрів N-ацетилглюкозаміну і N-ацетилмурамової кислоти в полісахаридних ланцюгах муреїнів (гетерополісахаридів стінок бактеріальних клітин), що призводить до руйнування оболонки бактерій та їх загибелі (рис. 23.2).

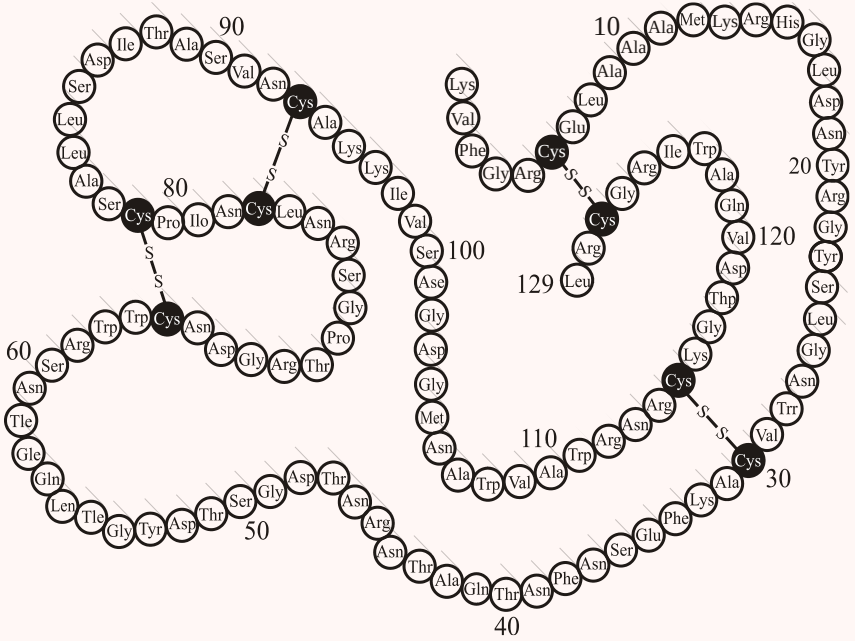


Рис. 23.2. Схема первинної структури лізоциму

Вторинна структура білка

Вторинна структура молекули білка формується за рахунок водневого зв'язку між групами –NH– і –CO– даного поліпептидного ланцюга, що призводить до упорядкування розміщення в просторі поліпептидного ланцюга у вигляді спіральної або складчастої структури (рис. 23.3, 23.4), яку вперше встановили Л. Полінг і Р. Корі (1951 р.) і назвали її α-спіраллю і β-структурою. Ділянка вторинної структури білкової молекули наведена на рис. 23.5.

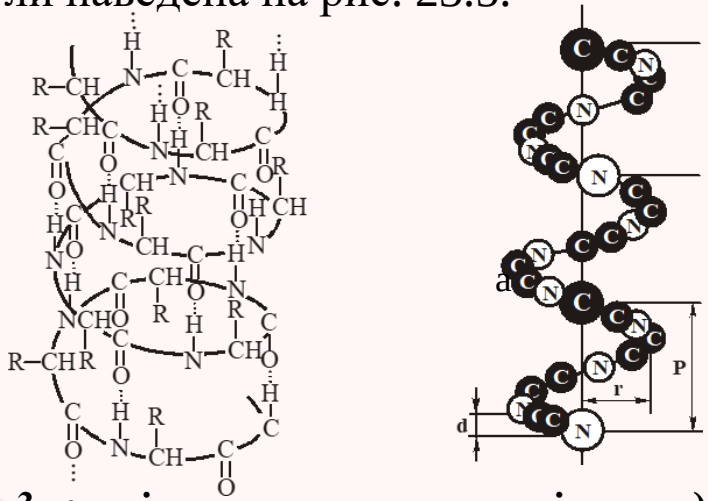


Рис. 23.3. α-спіраль у молекулах поліпептидів і білків: а – реальне розміщення атомів; б – схема розміщення атомів α-спіралі

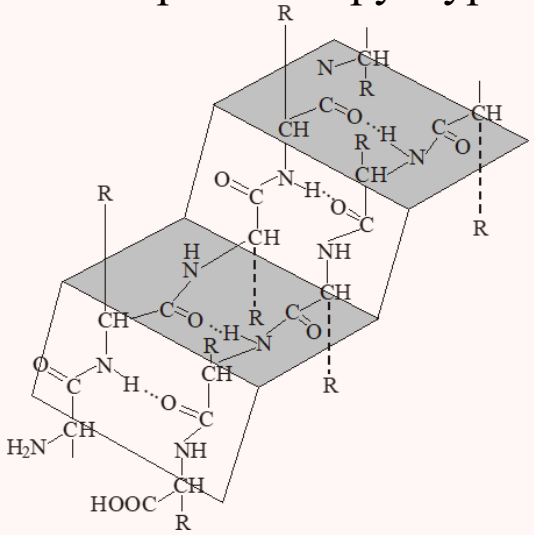


Рис. 23.4. β-Структура в молекулі колагену

Рівні структурної організації білкової молекули

Третинна структура молекули білка утворюється внаслідок взаємодії між боковими відгалуженнями поліпептидних ланцюгів. Це призводить до формування водневих, дисульфідних, іонних (сольових), вандерваальсових та інших зв'язків. Поліпептидні ланцюги згортаються в певному порядку, що призводить до утворення просторової конфігурації білкової молекули (рис. 23.6). При цьому гідрофобні радикали "втягуються" всередину молекули, формуючи сухі зони, а гідрофільні орієнтуються в бік розчинника, створюючи енергетично вигідну конфігурацію білкової молекули. Вона детально вивчена для РНКази, міо- і гемоглобінів та інших білків.

Четвертинна структура білкової молекули є асоціацією (сполукою) декількох субодиниць поліпептидної природи, що мають власну первинну, вторинну і третинну структури, або глобул, що з'єднані у єдину складну молекулу. Такі субодиниці називають протомерами,а їх комплекс – мультимером. Число протомерів, що утворюють мультимер, буває різним – від чотирьох (наприклад, гемоглобін) до кількох тисяч (білок тютюнової мозаїки).

Рівні структурної організації білкової молекули

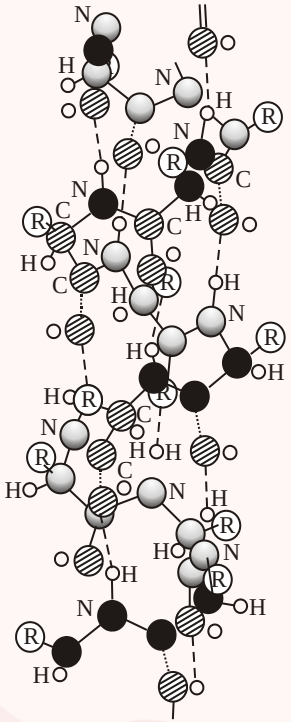


Рис. 23.5. Схема ділянки вторинної структури білкової молекули

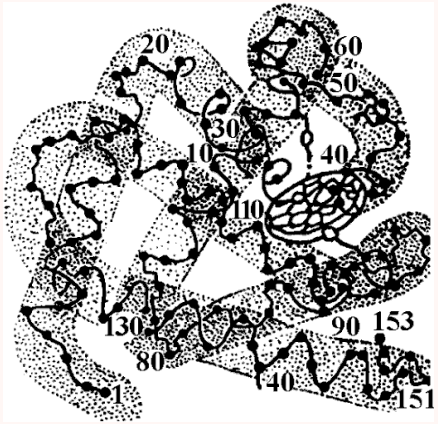


Рис. 23.6. Схема третинної структури молекули міоглобіну (за М. Ф. Перуцем)

Таке об’єднання відбувається за рахунок хімічних зв’язків, що діють на поверхні поліпептидних ланцюгів – водневих, іонних та інших. Структура молекули білка дуже лабільна й легко змінюється під впливом різних факторів (фізичних і хімічних), що призводить до змін їх нативних властивостей – фізичних, фізико-хімічних і біологічних властивостей.

Фізико-хімічні властивості білків

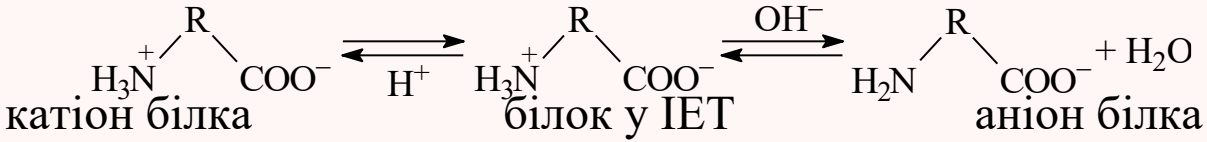
Більшість білків – тверді аморфні та кристалічні речовини. Деякі з них зберігають природну форму (наприклад, кератин вовни). Окремі білки мають консистенцію в'язких рідин (наприклад, альбуміни і глобуліни сироватки крові). Більшість білків добре розчиняється у воді і утворює колоїдні розчини, вони розчиняються в лужних і кислих розчинах.

За формулою молекул білки розділяють на фібрилярні (ниткоподібні) і глобулярні (кулясті). Представником перших може бути фіброїн шовку, інших – альбумін сироватки крові. Є і перехідні форми, тобто молекула білка змінює форму залежно від функціонального стану органу та організму (наприклад, шіозин м'язової тканини).

Білки – високомолекулярні сполуки, їх молекулярна маса коливається у діапазоні від кількох тисяч (наприклад, інсулін – 5700) до сотень мільйонів (білок вірусу грипу – 322 млн). Розчини білків оптично активні – вони обертають площину поляризації ліворуч.

Хімічні властивості

1. Білки амфотерні. При взаємодії з основами й кислотами їх молекули утворюють солі. У кислому середовищі пригнічується дисоціація –COOH-груп і вільні NH_2-групи бокових відгалужень білкового поліпептидного ланцюга стають позитивно зарядже-ними амонійними угрупованнями – катіонними. При надлишку гідроксильних іонів (у лужному середовищі) вільні –COOH-групи дисоціюються, у молекулі білка виникає загальний негативний заряд, і вона стає аніоном. При певних значеннях pH у молекулі білка дисоціюють однакові кількості карбоксильних та змінних груп. Такий стан називається ізоелектричним станом (*IEC*), а pH, при якому він настає, – ізоелек-тричною точкою (*IET*). ІЕТ яєчного альбуміну виникає при pH 4,8, сироваткового – 4,7, міозину – 5, гемоглобіну – 6,7. Ці процеси можна відобразити схематично:

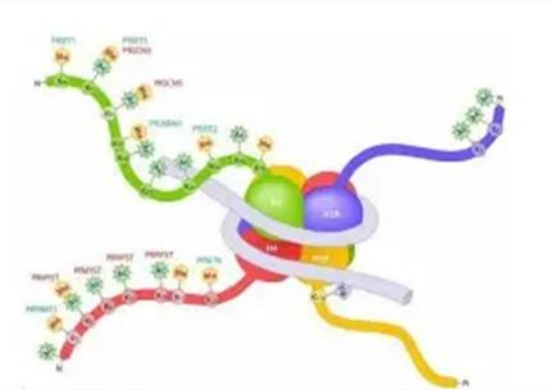


катіон білка — білок у ІЕТ — аніон білка

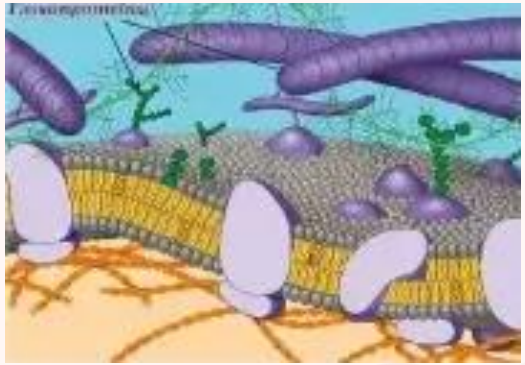
Хімічні властивості

2. Білки здатні до ферментативного, кислотного і лужного гідролізу. Гідроліз проходить ступінчасто, з утворенням ряду проміжних і кінцевих продуктів розщеплення білкової молекули:

білок → альбумози → пептони → поліпептиди → дипептиди → амінокислоти



3. Молекула білка вступає в багато хімічних реакцій своїми кінцевими і відгалуженими функціональними групами: -COOH, -NH_2-, -OH, -SH тощо. Це визначає високу реакційну здатність молекули білка, що надає їй право називатися носієм життя.



Реакції на білки

Білки розрізняють (а в ряді випадків і виділяють) за допомогою найбільш характерних для них реакцій, їх поділяють на дві головні групи – осадження і кольорові.

Реакції осадження спрямовано на виділення білків з розчинів за допомогою різних осаджувачів, під дією яких зменшується або зникає заряд колоїдної частинки (міцели) та руйнується гідратна оболонка білкової частинки. Вони зближуються, з'єднуються між собою і випадають в осад. Залежно від механізму та глибини дії на будову і стан колоїдних частинок розрізняють два види осадження – висолювання і денатурацію. Реакції висолювання належить до зворотних реакцій осадження, при яких осаджені білкові молекули не зазнають глибоких змін після додавання первісного розчинника їх фізико-хімічні властивості повністю відновлюються. До таких реакцій належить осадження білків органічними розчинниками (етанолом або ацетоном) і висолювання білків нейтральними солями (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ тощо).

Реакції на білки. Денатурація білків

Під впливом деяких реактивів [солей важких металів, алкалоїдних реактивів, концентрованих мінеральних і сильних органічних кислот (HCl, H_2SO_4, HNO_3, CCl_3–COOH)] або кип'ятіння, а також при сильному радіаційному випромінюванні відбувається ***денатурація*** (лат. *De* і *natura* – "позбавлений природних властивостей") білкової молекули. Внаслідок дії цих факторів проходять глибокі зміни в просторовій організації білкової молекули – руйнуються її вторинна, третинна і четвертинна структури, білок втрачає свої нативні (природні) властивості, зникають гідратна оболонка, заряд частинки й здатність розчинятися. Реакція денатурації належить до незворотних реакцій осадження. Найбільшу схильність осаджуватись білок виявляє в ***ізолектричній точці ІЕТ***, коли ***дзета-потенціал*** (ξ) дорівнює нулю.

Кольорові реакції

За їх допомогою в розчинах (часто в біологічних рідинах – наприклад, в сечі) встановлюється присутність білків, а в їх молекулах – певних угруповань.

1. Біуретова реакція. Її назва походить від слова "*біурет*" – похідного двох молекул сечовини (NH_2–CO–NH–CO–NH_2). При дії на розчин білка солей Купруму (мідного купоросу) в лужному середовищі виникає фіолетове забарвлення, що зумовлене виникненням купрумового комплексу білкової молекули. Реакція дає можливість встановити в молекулах білка наявність дипептидних зв'язків –NH–CO–.

2. Ксантопротеїнова реакція (грец. *Xanthos* – жовтий). Якщо взяти розчин білка, додати певну кількість концетрованої нітратної кислоти і нагріти, то через деякий час суміш забарвлюється в жовтий колір за рахунок нітрування залишків ароматичних амінокислот білкової молекули та утворення полінітросполук жовтого кольору. При додаванні до такої суміші концентрованого розчину нашатирного спирту жовтий колір поступово переходить у оранжевий – утворюються аніони з інтенсивнішим забарвленням.

Кольорові реакції

Реакція свідчить про наявність у молекулах білка ароматичних ядер фенілаланіну, розину, триптофану (Ф.-В. Распайль, 1825 р.).

3. Реакція Мілона. При кип'ятінні розчину білка з активом Мілона (розчином меркурій нітрату в нітратній кислоті з домішками нітритної кислоти) випадає червоно-рожевий осад. Реакція зумовлена наявністю у молекулі білка залишків тирозину.

4. Сульфгідрильна реакція (відкриття Сульфуру). При кип'ятінні розчину білка із 30%-вим розчином натрій гідроксиду у присутності плюмбум ацетату випадає коричнево-чорний осад плюмбум сульфіду. Реакція зумовлена наявністю в молекулі білка SH-груп, а також –S–S– і –S–CH_3-груп. Вона дозволяє виявити в молекулі білка залишки амінокислот, що містять Сульфур – цистеїну, цистину, метіоніну.

5. Реакція Адамкевича. При доданні до розчину білка гліоксилової кислоти і каталітичної кількості сульфатної кислоти виникає фіолетово-синє забарвлення. Реакція свідчить, що в складі молекули білка є залишки триптофану.

Класифікація білків

Відомо близько 3000 індивідуальних білків, їх поділяють на прості білки, або протеїни, та складні білки, або протеїди. Молекули протеїнів внаслідок гідролізу розщеплюються переважно до α-амінокислот, протеїдів – на простий білок, який, в свою чергу, – до α-амінокислот, і простетичну (небілкову) групу. Протеїни і протеїди поділяють на підгрупи залежно від властивостей, будови молекули та біологічного значення. Група протеїнів включає такі підгрупи.

Альбуміни (лат. *Albumen, albumis* – білок) – прості білки, що містяться в лімфі крові, ліквор, зерні рослин та мікроорганізмах. До них належать лактальбумін (білок молока), сироватковий альбумін (білок сироватки крові), легумелін гороху, лейкозин пшениці. Із розчинів альбуміни висолюються 80-100 %-вим насиченим розчином амоній сульфату. Молекулярна маса складає 35000-70000. Альбуміни розчиняються у воді, розчинах солей, їх молекули багаті залишками сульфурвмісних і дикарбонових амінокислот, лейцином (до 15 %), є деяка кількість вуглеводів.

Класифікація білків

Глобуліни (лат. *Globulus* – кулька) – прості білки, молекули яких мають кулясту форму. Розрізняють сироваткові, молочні, яєчні глобуліни. До них належать міозин, тиреоглобулін, нейроглобулін, нейронстромін, едестин коноплі, гліциній сої, фазеолин квасолі. Глобуліни складають близько 90% білків, які екстрагуються з тканин. Молекулярна маса – 90 тис.-1,5 млн. Глобуліни висолюються 30-50%-вим розчином амоній сульфату або натрій сульфату, їх молекули багаті залишками глутамінової кислоти, лейцину, лізину, тирозину, гліцину, містять домішки вуглеводів і ліпідів. Фракція γ-глобулінів – носій імунітету організму від різних інфекційних хвороб.

Гістони (грец. *Histos* – тканина) – прості білки основного характеру, що містяться переважно в ядрах клітин людини, тварин і рослин. Гістони стабілізують вторинну структуру ДНК, беруть участь у регуляції біосинтезу ДНК і РНК. Гістони добре розчиняються у воді, легко осаджуються розчином амоніаку, багаті залишками аргініну (близько 15%), лізину, гістидину. *ІЕТ* гістонів – близько 10, молекулярна маса – 5000-37000. Є три фракції гістонів – α, β, γ.

Класифікація білків

Гістони – складова частина багатьох складних білків, зокрема гемоглобіну.

Глутеліни (лат. *Gluten* – клей) – прості рослинні білки (глутеїн пшениці, жита, кукурудзи, вівса; оризенин пшениці). Разом з проламінами утворюють клейковину борошна. Розчиняються в лугах і кислотах, їх молекули багаті залишками глутамінової кислоти і лізину. Вміст глутелінів у клейковині пшеничного борошна досягає 39,1 %. *ІЕТ* при pH 6,2.

Протаміни – прості білки основного характеру, складова частина молекул нуклеопротеїдів. Значна кількість протамінів міститься в багатьох органах людини і тварин. До них належать сальмін лосося, глупеїн оселедця, стурін осетра, галін курей. Протаміни розчинні у воді, кислотах, розчинах солей, осаджуються лугами і не денатурують при нагріванні. Молекулярна маса – 4000-8000. ІЕТ знаходиться при pH 10-12. Молекули протамінів багаті залишками аргініну (близько 70-87 %), лізину, оксилізину, орнітину. З кислотами вони утворюють солі.

Класифікація білків

В ядрах клітин асоціюють з ДНК, виконуючи функції третьої спіралі, яка обвиває її молекулу зовні. Здатність протамінів утворювати комплексну сполуку з інсуліном використовують при лікуванні хворих діабетом.

Проламіни – прості білки рослинного походження з високим вмістом проліну і змінного Нітрогену. Добре розчиняються у воді та особливо в 60-80%-вому розчині етанолу, що використовують для їх екстрагування і виділення в чистому вигляді. Молекулярна маса 31000-78000. До них належать гліадин пшениці, гордеїн ячменю, зеїн кукурудзи, аверин вівса, оризин рису, каферин сорго. У зерні пшениці гліадин і глутеїн становлять основу клейковини, що зумовлює хлібопекарські якості борошна. Хімічною основою молекул проламінів є залишки аспарагінової і глутамінової кислот (близько 43%) і проліну (14%). Проламіни містять дуже мало залишків лізину, який слід додавати до раціонів, де основою є проламіни. Останні генетично визначають сорт злаків.

Класифікація білків

Протеїноїди, або склеропротеїни (грец. *Sklerosis* – затвердіння) – прості білки, що виконують опорні функції у тваринному організмі. Не розчиняється у воді і розведених розчинах кислот, лугів і солей. Речовини, близькі за своїми властивостями до протеїноїдів, одержані у ході експериментальних досліджень, які моделювали виникнення життя на Землі (Опарін, 1966 р.). Найбільше значення мають такі представники.

Колаген (грец. *Kolla* – клей і *genes* – народжений) – фібрилярний білок, що становить третину всіх білків тваринного організму. Молекула складається з трьох поліпептидних ланцюгів, що закручені у спіраль (рис. 23.7)

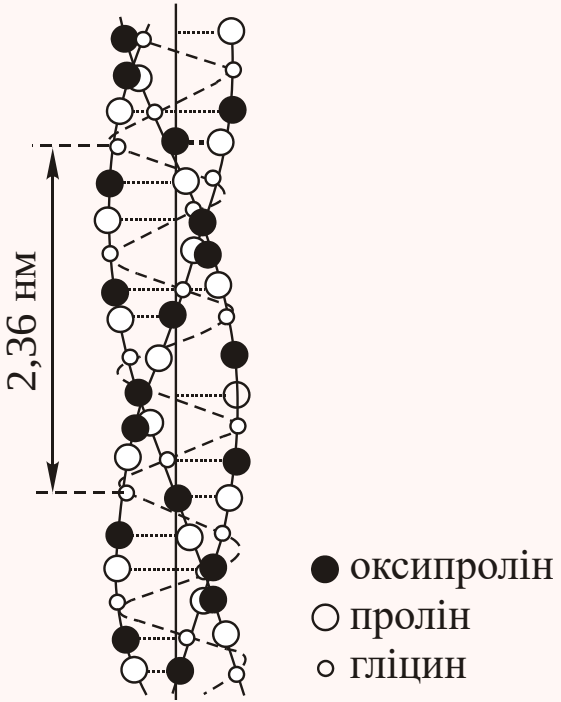


Рис. 23.7. Схема будови спіралі молекули колагену

Класифікація білків

Молекулярна маса колагену досягає 10000. При кип'ятінні колагену утворюється желатин. До складу молекули колагену входять залишки гліцину (до 26%), проліну (14%), оксилізину (12%) і оксипроліну (12%).

Желатин застосовують у харчовій промисловості, при виготовленні фотографічних матеріалів, як живильне середовище для мікроорганізмів.

Кератини (грец. *Keras – keratus* – ріг) – прості білки, похідні шкіри (вовни, волосся, рогів, копит, копитець, пір'я тощо), нерозчинні у воді, лугах та кислотах При гідролізі утворюються 7-14 різних амінокислот, із них: цистину – близько 15%, лізину, серину менше. Молекулярна маса – 200 000.

Еластин (грец. *Elastikos* – гнучкий, пружний, розтяжний) – опірний білок сполучної тканини (зв'язки, сухожилля, судини тощо), не розчиняється у воді. Молекулярна маса досягає 10000. Молекула містить залишки гліцину, проліну, валіну, лейцину. Молекула еластину майже не має в своєму складі залишків цистеїну, метіоніну, оксилізину.

Класифікація білків

Зустрічаються випадки, коли між простим білком і нуклеїновою кислотою виникають координаційний і водневий зв'язки. Розчини ДНП і РНП мають велику в'язкість і подвійні променеві заломлення. Вони інтенсивно поглинають УФ-випромінювання, що використовується при спектрофото-метричному визначенні нуклеїнових кислот у тканинах. Молекулярна маса ДНП коливається від 6000 до десятків мільйонів. ДНП і РНП – волокнисті, пухкі білі порошки, порізному розчинні у воді, добре – в органічних розчинниках.

Хромопротеїди (грец. *Chroma* – колір, забарвлення + протеїд) – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на забарвлені простетичні групи та простий білок. Зв'язок між двома частинами молекули найчастіше ковалентний, зрідка – іонний, або сольовий, їх поділяють на: дихальні, або гемвмісні, гемоглобін, міоглобін, хлорокруорин, еритрокруорин, гелікорубін); хромопротеїди, молекула яких не містить Феруму в складі гему (гемеритрин); купрумвмісні білки (гемоціанін);

Класифікація білків

дихальні ферменти, або флавін-ферменти (жовтий дихальний фермент Варбурга); гем-вмісні ферменти (цитохроми, пероксидалаза, цитохромоксидаза); купрумвмісні ферменти (тирозиназа і лактаза); пігменти фотосинтезу (хлорофіли, фікобілін, родопсин); пігменти з різноманітними функціями (меланопротеїди і хромопротеїди ракоподібних). Найважливішими для людини і тварин є два хромопротеїди – гемоглобін і міоглобін.

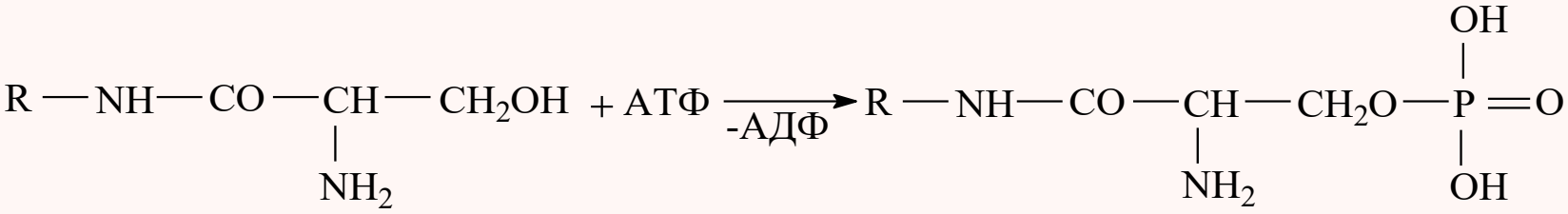
Гемоглобін – червоний ферумвмісний білок еритроцитів. До складу молекули гемоглобіну входять чотири субодиниці, кожна з яких складається з молекули простого білка глобіну і простетичної групи гему. Молекулярна маса однієї субодиниці 17000, молекули гемоглобіну – 64 000. Молекула гемоглобіну складається із 574 амінокислотних залишків. Гемоглобін становить 94 % сухої маси еритроциту. Кожен еритроцит містить у середньому 280 млн. молекул гемоглобіну. Гемоглобін у складі еритроцитів транспортує кисень від легенів до тканин і клітин всього організму, а вуглекислоти – до легенів.

Класифікація білків

Міоглобін – червоний ферумвмісний пігмент. Молекула складається із одного гему та однієї молекули глобіну (рис. 13). Міоглобін депонує у м'язовій тканині Оксиген і передає його відповідним ферментним системам. У м'язах наземних тварин приблизно 10% всього Оксигену пов'язано з міоглобіном, у людини – 14, а у морських тварин (дельфіна) – близько 40%. Молекула міоглобіну складається із довгого спіралеподібного поліпептидного ланцюга, що містить 153 амінокислотних залишки, і гему. Молекулярна маса моглобіну – 17000. Він переносить до органів, тканин і клітин кисень і забирає вуглекислоту.

Фосфопротеїди – складні білки, молекула яких при гідролізі розщеплюється до молекули простого білка і ортофосфатної кислоти H_3PO_4. Фосфорпротеїд утворюється шляхом переносу протеїназою фосфатної групи АТФ на гідроксильну групу залишку серину в молекулі простого білка:

Класифікація білків



Іноді таким залишком амінокислоти у молекулі простого білка може бути залишок треоніну. Типовим представником підгрупи є казеїн молока (молоко корови містить казеїну в середньому 3,2 %, кози – 3,8, вівці – 5,1 %) і пепсин шлункового соку. Казеїн утворюється з казеїногену молока після відщеплення при згортанні молекули білка пептиду. Молекула казеїну складається з трьох фракцій: α, β і γ. Вона містить набір незамінних амінокислот: метіоніну (близько 3,6%), лізину (6,9), триптофану (1,8), лейцину (12,1), валіну (7%). Казеїн – важлива поживна речовина для харчування людини і годівлі тварин (особливо молодняка), сировина для одержання пластиків, фарб, клеїв тощо.

Класифікація білків

Пепсин – фермент шлункового соку. Пепсин гідролізує більшість внутрішніх пептидних зв'язків у молекулах білків і пептидів. Його молекула – поліпептидний ланцюг, що складається з 327 амінокислотних залишків. Молекулярна маса ферменту – близько 34 500.

Глікопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на простий білок і вуглеводну простетичну групу (її частина в загальній масі – близько 80 %). Містяться у всіх органах і тканинах людини і тварин, а також рослин. Молекулярна маса – 15 000 – 1 000 000. Обидві частини молекули зв'язані між собою ковалентними зв'язками (O-N-глікозидними). При гідролізі утворюються прості білки і простетична група. При розщепленні останньої утворюються аміноцукри, пентози, гексози, уронові кислоти, білка – амінокислоти. Простетичні групи в складі молекули глікопротеїду забезпечують конформацію, найвигідніше розміщення в клітині, транспортування, захист від протеолізу і імунні властивості. До таких білків належать білки крові (церулоплазмін, трансферин, фібриноген, імуноглобуліни тощо), білки секретів слизових залоз (муцини), опірних органів і тканин (мукоїди).

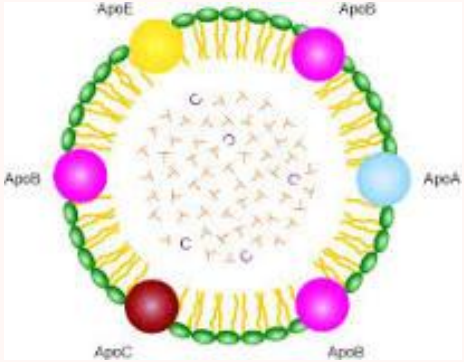
Класифікація білків

Деякі ферменти (панкреатична РНКаза), гормони (еритропоетин, тиреотропін), структурні білки клітинних мембран. Останні беруть участь у іонному обміні, імунних реакціях, міжклітинній адгезії тощо. У крові антарктичних риб виявлено глюкопротеїди – антифризи, що запобігають утворенню кристалів льоду при температурах нижче 277К у біологічних рідинах організму. Серед глікопротеїдів особливе місце посідають муцини (лат. *Mucus* – слиз) і мукоїдні речовини – вуглеводно-білкові комплекси, що є основою слизу дихальних, травних і сечостатевих шляхів і виконують ряд захисних функцій. Вуглеводну частину молекул таких білків найчастіше представлено гіалуроновою або хондроїтин-сульфатною кислотами.

Ліпопротеїди – складні білки, молекули яких при гідролізі розщеплюються на прості білки і ліпіди. Зв'язок між білковою і ліпідною частинами молекули здійснюється за допомогою електростатичних і гідрофобних взаємодій. Ліпопротеїди – структурна основа біологічних мембран.

Класифікація білків

Деяка кількість ліпопротеїдів у вільному стані є в крові. Ліпопротеїди синтезуються в епітелії слизової оболонки тонкої кишки і гепатоцитами. Їм належить провідна роль у транспортуванні і метаболізмі ліпідів. За швидкістю осадження при центрифугуванні ліпопротеїди крові поділяють на ліпопротеїди високої густини (молекула містить в середньому 52 % білка і 48 % ліпідів, переважно фосфатидів і холестерину), ліпопротеїди низької густини (приблизно містять 25% білка і 75% ліпідів, переважно стеридів); хіломікрони (2% білка, 86 – гліцеридів, 1,6 – холестерину, 1,0 – стеридів, 8,6 – фосфатидів). Білкові компоненти ліпопротеїдів представлені не менше, ніж 9 індивідуальними білками.



Тестові завдання

1. Білки складаються із залишків:

A α-амінокислот; **B** α- та β- амінокислот;

C β-амінокислот; **D** β-амінокислот та спиртів.

2. Яку функцію в організмі білки НЕ виконують:

A енергетичну; **B** каталітичну;

C спадкову; **D** синтетичну.

3. Кількість амінокислот, які формують білкову молекулу, складає:

A 15;

B 30;

C 20;

D 21.

Тестові завдання

4. Пептидні зв’язки:

A CO-OH; **B** $CO\text{-}NH_2$;

C CO-NH; **D** CO-NO.

5. За формою білки поділяють на:

A прості та складні; **B** фібрилярні та глобулярні;

C прості та глобулярні; **D** складні та еластичні.

6. Структура білку, яка НЕ руйнується при денатурації:

A четвертинна;

B вторинна;

C третинна;

D первинна.

Тестові завдання

7. Ліпрпоротеїди – це складні білки, які складаються з:

A глюкози і ліпідів;

B білків і ліпідів;

C амінокислот і ліпідів;

D фруктози і ліпідів.

8. Ксантопротеїнова реакція вказує на наявність у білка:

A подвійного зв’язку;

B ароматичного кільця;

C гідроксильної групи;

D сульфідної групи.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

9. При кіп'ятінні колагену утворюється:

A ліпід;

B міозін;

C желатин;

D пепсин.

10. Гемоглобін – це білок, що входить до складу:

A ерітроцитів;

B лейкоцитів;

C міоцитів;

D тромбоцитів.

Тема 24.
Моносахариди
Частина 1

План

1. Історія виникнення терміну “вуглеводи”
2. Класифікація вуглеводів
3. Номенклатура моносахаридів
4. Проекції Фішера
5. Види ізомерії моносахаридів. D- та L- генетичні ряди
4. Поняття про діастереоізомери. Епімери
5. Окремі представники моносахаридів
6. Номенклатура моносахаридів
7. Циклічні форми моносахаридів
8. “Перспективні” формули Хеуорса

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 305-329.
2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 507-528.
3. Кононський О. І. Органічна хімія. (2003). Київ: Дакор. С. 426-446.
4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 302-345.
5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 436-459.

Історія виникнення терміну “Вуглеводи”

Вперше термін “вуглеводи” запропонував професор Дерптського (нині Тартуського) університету К.Г. Шмідт у 1844 р. Цей термін виник тому, що відомі на той час представники цих речовин за складом можна розглядати як сполуки вуглецю (“вугілля”) з водою $nC + mH_2O$, наприклад:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6H_2O$$

В подальшому, з розвитком вчення про хімічну будову, назва “вуглеводи” втратила свій початковий зміст. Так як оцтова кислота відповідно з таким визначенням є вуглевод: $CH_3COOH \rightarrow C_2(H_2O)_2$, а ряд вуглеводів взагалі не відповідає указаному складу, наприклад: дезоксигексоза ($C_6H_{12}O_5$).

У 1927 р. Міжнародна комісія по реформі хімічної номенклатури запропонувала термін “вуглеводи” замінити терміном “гліциди”, однак стара назва “вуглеводи” вкоренилася і є загальноприйнятою.

Карл Генріх Шмідт (1822-1894 рр.) хімік німецько-балтійського походження

Класифікація вуглеводів. Прості вуглеводи

Вуглеводами називаються сполуки з загальною формулою $\mathbf{C_n(H_2O)_m}$

Усі вуглеводи можна поділити на дві великі групи.

1. Прості вуглеводи (моносахариди, або монози). Загальна формула – $(CH_2O)_n$, де n = 3-9. Ці вуглеводи не підлягають гідролізу з утворенням більш простих вуглеводів. Вони діляться за наступними ознаками:

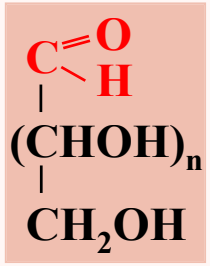
- ***за кількістю атомів Карбону.*** В залежності від кількості атомів Карбону в молекулі моносахаридів розрізняють ***тріози*** (C_3), ***тетрози*** (C_4), ***пентози*** (C_5), ***гексози*** (C_6) і т. ін.
- ***за функціональними групами.*** Якщо моносахариди містять в своєму складі альдегідну групу, то вони належать до класу ***альдоз*** (альдегідоспиртів); якщо кетонну – до класу ***кетоз*** (кетоспиртів).
- якщо карбонільна група знаходиться біля первинного атома Карбону, то вона трансформується у альдегідну групу. Відповідний моносахарид називається ***альдозою.***
- якщо карбонільна група знаходиться біля вторинного атома Карбону, то вона перетворюється у кетонну, а відповідний моносахарид отримує назву ***кетози.***

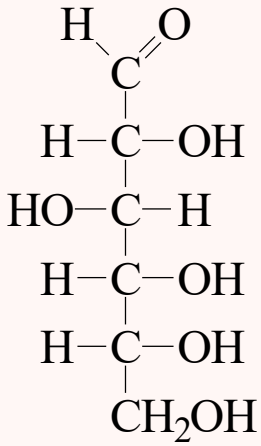
Прості вуглеводи

Прості вуглеводи (моносахариди, монози)

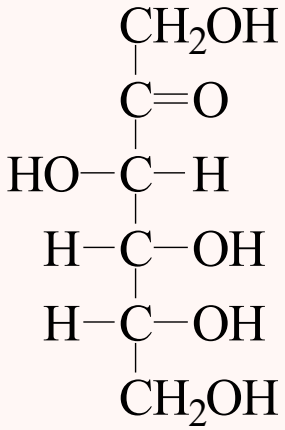
- **Альдози**
- **Кетози**

- **Тріози C_3**
- **Тетрози C_4**
- **Пентози C_5**
- **Гексози C_6**

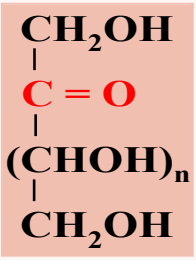




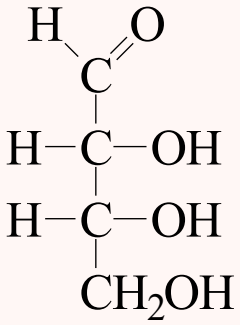
глюкоза



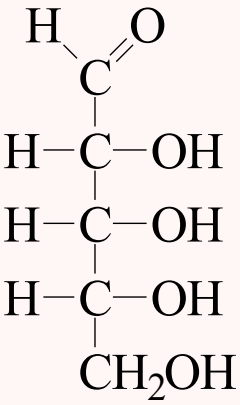
фруктоза



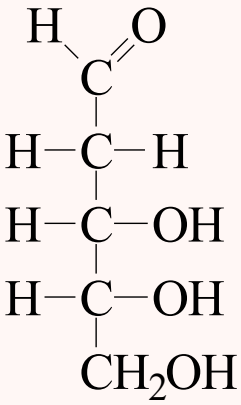
Окремі представники моносахаридів



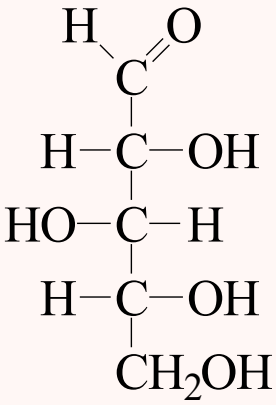
Еритроза, тетроза



D-рибоза

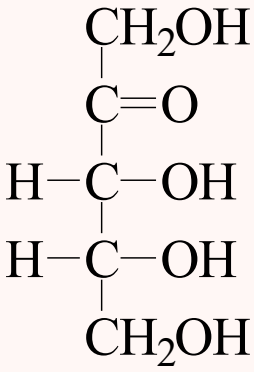


2-дезокси-D-рибоза

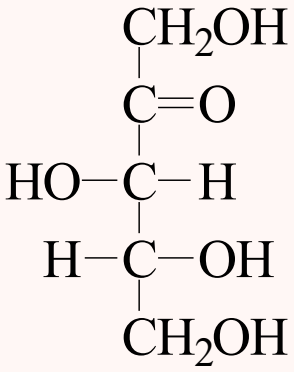


D-ксилоза

альдопентози



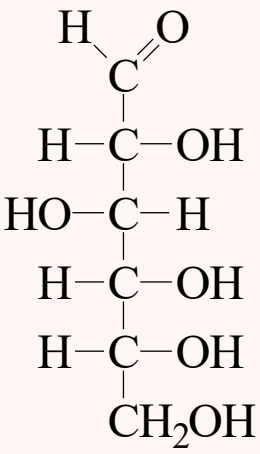
D-рибулоза



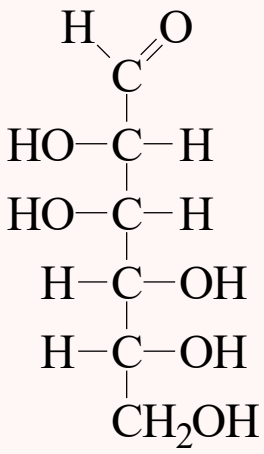
D-ксилулоза

кетопентози

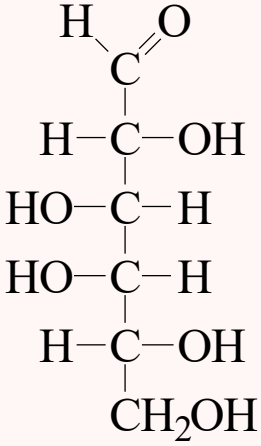
Окремі представники моносахаридів



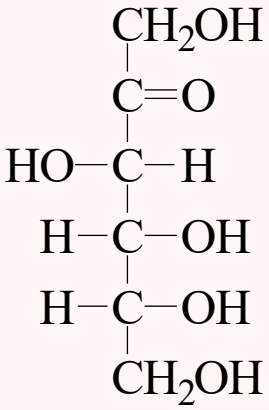
Глюкоза



Маноза



Галактоза



Фруктоза

гексози, альдози

гексоза, кетоза

Складні вуглеводи

Загальна формула - $C_x(H_2O)_y$

2. Складні вуглеводи (полісахариди, або поліози). Полісахариди отримують із моносахаридів при конденсації їх в процесі біосинтезу. Реакція супроводжується виділенням молекул води і ускладненням молекули:

$$nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-(n-1)H_2O} (C_6H_{10}O_5)_n$$

При гідролізі полісахаридів спостерігається зворотне явище: приєднання молекул води, розрив ланцюга в місцях знаходження кисневих місточків і спрощення молекули:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{+(n-1)H_2O} nC_6H_{12}O_6$$

Полісахариди діляться на сахароподібні (олігосахариди) і несахароподібні.

Складні вуглеводи

Низькомолекулярні (сахароподібні) полісахариди (олігосахариди) містять в молекулі невелике число залишків моноз (2-10). Якщо до складу олігосахариду входить два залишки моноз, це – ***дисахарид*** (наприклад, сахароза). Олігосахариди добре розчиняються у воді, мають солодкий смак і яскраво виражену кристалічну будову. Одні з них (мальтоза, лактоза) відновлюють іони міді (II) (фелінгову рідину), вони називаються ***відновлюючими***. Інші (сахароза, трегалоза) не відновлюють і тому їх відносять до ***невідновлюючих*** олігосахаридів.

Високомолекулярні (несахароподібні) полісахариди містять від десятків до декількох десятків тисяч залишків моноз; вони нерозчинні у воді, без смаку і не мають яскраво вираженої кристалічної будови.

В залежності від складу складні вуглеводи (полісахариди) можна розділити на 2 групи:

а) гомополісахариди, складаються із залишків одного і того ж моносахариду;

б) гетерополісахариди, складаються із залишків різних моносахаридів.

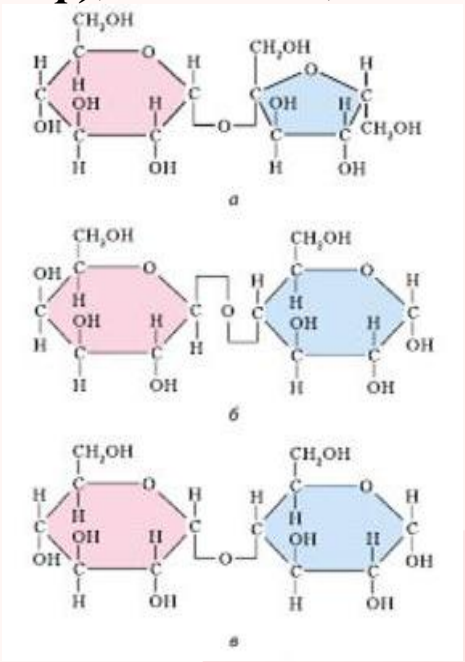
Складні вуглеводи

Представники олігосахаридів

Дисахариди – вуглеводи, які при нагріванні з водою в присутності мінеральних кислот чи під дією ферментів піддаються гідролізу, розкладаючись на дві молекули моно-сахаридів. Легко розчиняються у воді, добре кристалізуються, солодкі на смак. Як у вільному стані, так і в складі ін. молекул дуже поширені в тваринних і рослинних організмах. Найпоширеніші дисахариди: ***сахароза (цукор), лактоза, мальтоза***. Молекулярна формула – $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$C_{12}H_{22}O_{11}$

- **Сахароза** + $H_2O \rightarrow$ Глюкоза + Фруктоза
- **Мальтоза** + $H_2O \rightarrow$ Глюкоза + Глюкоза
- **Лактоза** + $H_2O \rightarrow$ Галактоза + Глюкоза



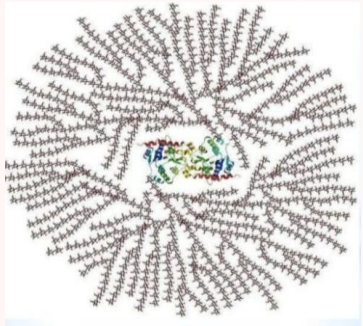
Представники високомолекулярних полісахаридів

Полісахариди це вуглеводи, які багато в чому відрізняються від моносахаридів і дисахаридів і не мають солодкого смаку, і майже не розчинні в воді. Вони являють собою складні високомолекулярні сполуки, які під каталітичним впливом кислот чи ферментів піддаються гідролізу з утворенням простіших поліцукридів, потім дицукридів, і, зрештою, багато (сотні і тисячі) молекул моноцукридів.

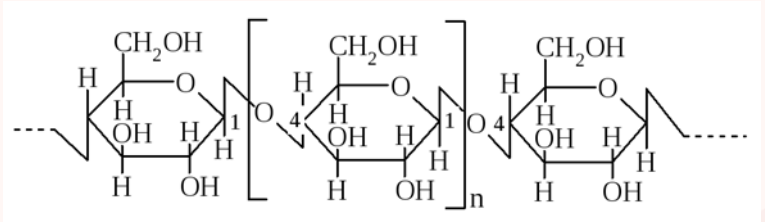
Загальна формула
($C_6H_{10}O_5$)

крохмаль

целюлоза

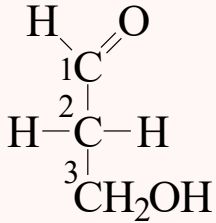


глікоген

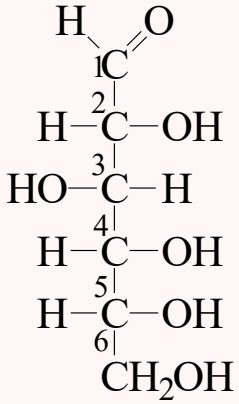


клітковина

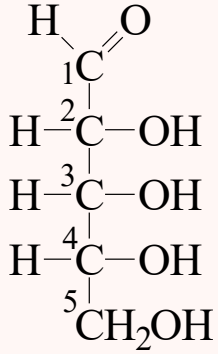
Номенклатура вуглеводів



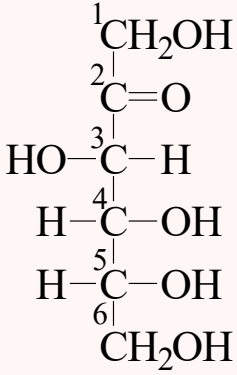
гліцериновий альдегід
2,3-дигідрокси-пропаналь



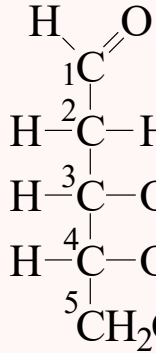
глюкоза
2,3,4,5,6-пентагідрокси-гексаналь



рибоза
2,3,4,5-тетрагідрокси-пентаналь



фруктоза
1,3,4,5,6-пентагідрокси-гексанон-2

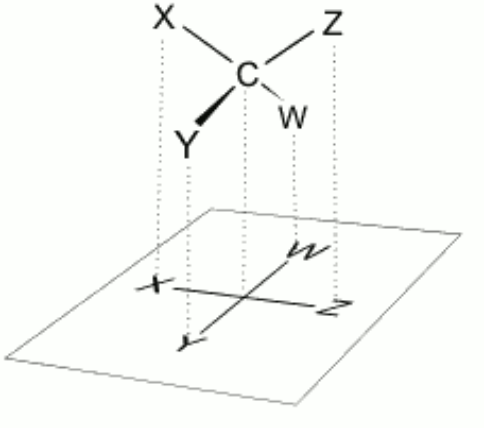


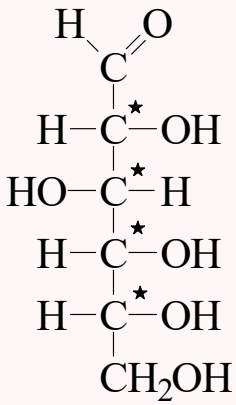
дезоксирибоза
3,4,5-тригідрокси-пентаналь

Для моносахаридів широко використовують тривіальні назви: глюкоза, фруктоза, ксилоза та ін.; вони мають закінчення – ***оза***. При цьому тривіальні назви скорочують до перших трьох латинських літер: ксилоза – ***Xly***, глюкоза – ***Glc***, галактоза – ***Gal,*** фруктоза – ***Fru***, маноза – ***Man*** і т. ін.

Проекція Фішера

Моносахариди зображуються за допомогою ***проекцій Фішера***, тобто у вигляді проекції тетраедричної моделі атомів Карбону на площину крес.





D-глюкоза

Герман Фішер (1852-1919 рр.) німецький хімік

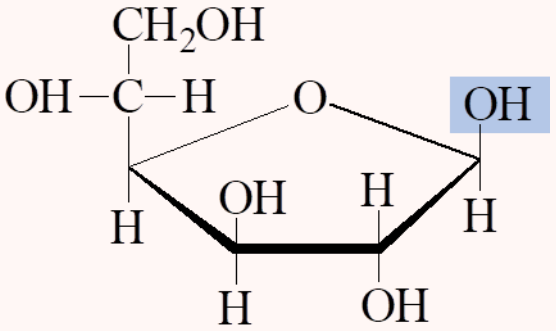
Карбоновий ланцюг в них записується вертикально. У альдоз зверху розташовують альдегідну групу, у кетоз – сусідню з карбонільною первинно спиртову групу. Атом Гідрогену і гідроксильну групу біля асиметричного атому Карбону розташовують на горизонтальній прямій.

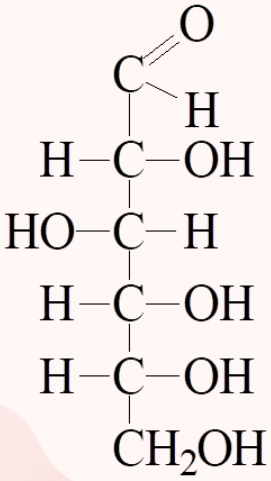
Асиметричний атом Карбону – це атом Карбону, пов'язаний з чотирма різними замісниками (його позначають зірочкою).

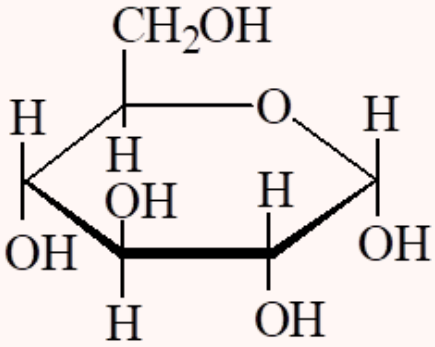
Види ізомерії моносахаридів

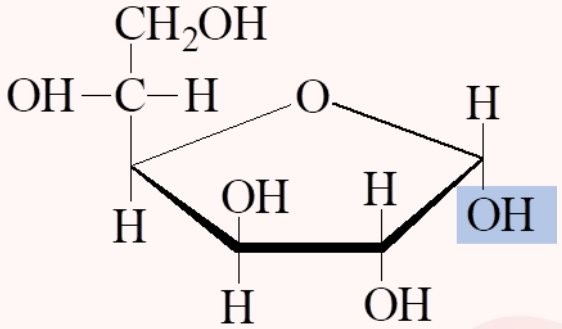
Ізомерія моносахаридів обумовлена:

- наявністю альдегідної або кетонної групи;
- наявністю асиметричних атомів Карбону;
- існуванням таутомерії.



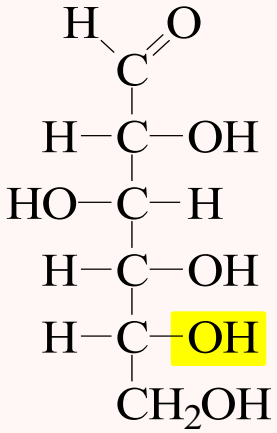




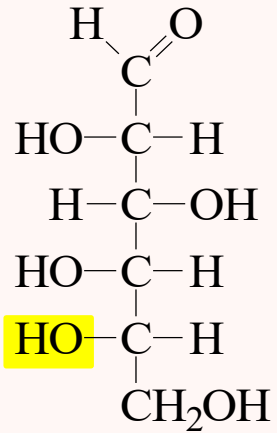


Оптична ізомерія моносахаридів

Моносахариди, як і інші сполуки з асиметричними атомами Карбону, існують у вигляді двох оптичних ізомерів ***D- і L-форм***. Віднесення вуглеводів до D- або L-ряду базується на конфігурації нижнього, найбільш віддаленого від карбонілу асиметричного атома Карбону. В пентозах таким атомом є четвертий атом Карбону (С4), в гексозах – п'ятий (С5), тобто передостанній в ланцюзі Карбонових атомів. Якщо біля вказаного асиметричного Карбону гідроксильна група розташована ***праворуч***, тоді моносахарид належить до ***D-генетичного ряду***, а якщо ***ліворуч*** – до ***L-ряду***.



D-глюкоза



L-глюкоза

Формула Фішера

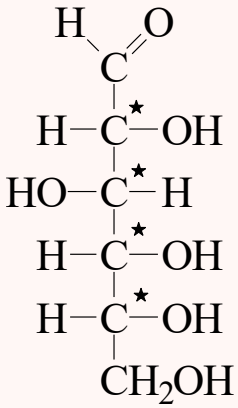
Усі монози містять асиметричні атоми Карбону і існують у вигляді декількох оптичних (просторових) ізомерів, кількість яких можливо визначити за математичною ***формулою Фішера***:

$$N = 2^n,$$

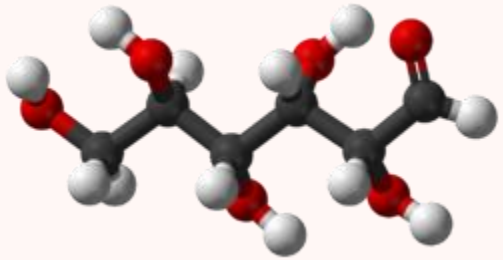
де *n* – кількість асиметричних атомів Карбону. Наприклад, у наведеній формулі глюкози асиметричні атоми Карбону позначені зірочками.

В молекулі глюкози є 4 асиметричних атоми Карбону, тому вона має $2^4=16$ оптичних ізомерів. З них 8 належать до D-ряду і 8 до L-ряду.

D-глюкоза

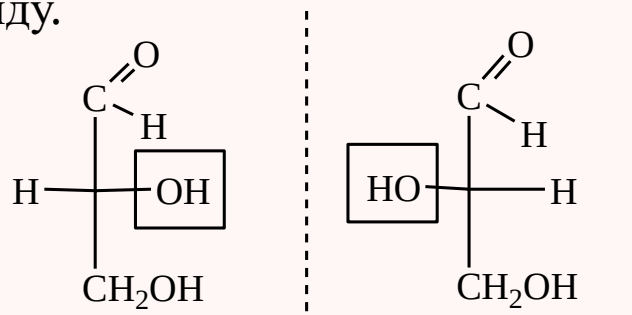


n = 4; $N = 2^n = 2^4 = 16$



D- та L-генетичні ряди моносахаридів

Існують *D* і *L* – генетичні ряди моноз. Приналежність до ряду визначають, порівнюючи конфігурацію ***асиметричного атома Карбону (хірального центру),*** найбільш віддаленого від карбонільної групи, з *D*- и *L* – гліцериновими альдегідами, тобто монози розглядаються як похідні гліцеринового альдегіду. Якщо гідроксильна група біля хірального центру розташована праворуч, моносахарид належить до D-генетичного ряду, а якщо ліворуч – до L- ряду.



D-гліцериновий альдегід

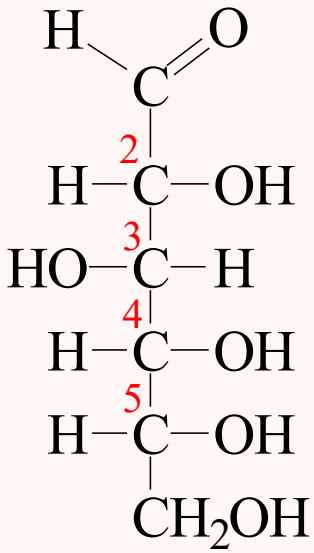
L-гліцериновий альдегід

Асиметричний атом Карбону *– це атом Карбону, пов'язаний з чотирма різними замісниками*

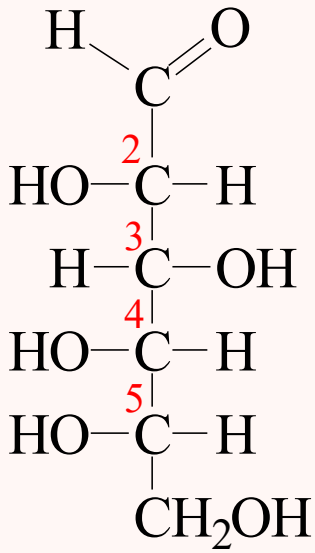
D- та L-генетичні ряди моносахаридів

Наприклад, біля найбільш віддаленого хірального центру (п’ятого асиметричного атома Карбону) у D-глюкози група – OH стоїть праворуч, а у L-глюкози – ліворуч.

D- і L-глюкоза – оптичні (дзеркальні) ізомери – це стереоізомери, які є дзеркальним відображенням один одного, не суміщувані у просторі. Їх називають також ***енантіомерами.***

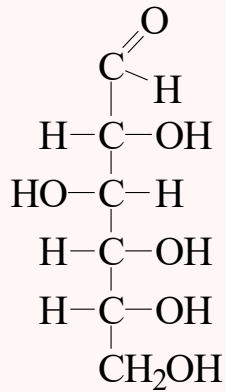


D-глюкоза

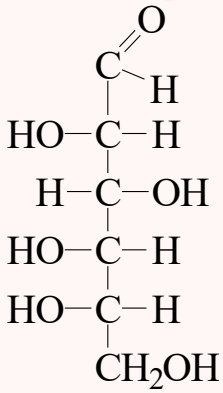


L-глюкоза

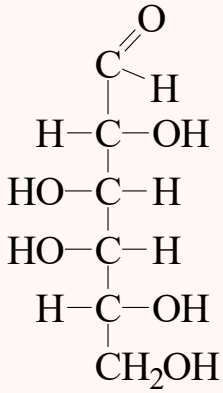
D- та L-генетичні ряди моносахаридів



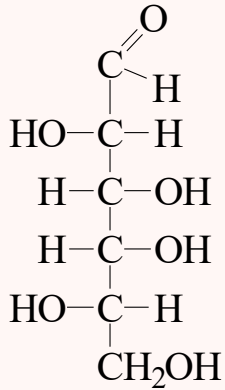
D(+)-глюкоза



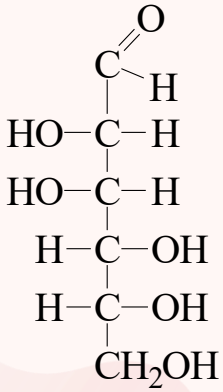
L(–)-глюкоза



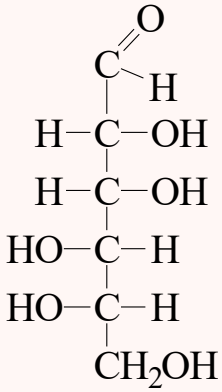
D(+)-галактоза



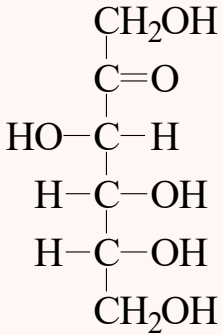
L(–)-галактоза



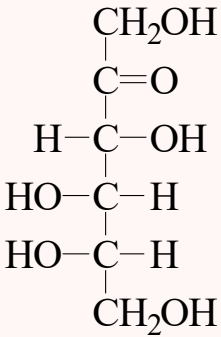
D(+)-маноза



L(–)-маноза

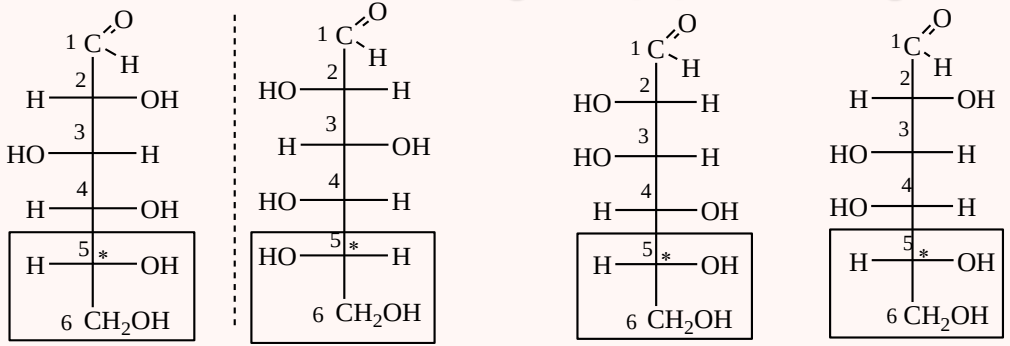


D(–)-фруктоза



L(+)-фруктоза

Поняття про діастереоізомери, епімери



D-глюкоза *L*-глюкоза *D*-маноза *D*-галактоза

Діастереомери, що здатні до взаємного перетворення, називаються ***епімерами***. Епімери відрізняються конфігурацією другого асиметричного атома Карбону, тобто як бачимо, *D*-глюкоза и *D*-маноза – епімери.

**** асиметричний атом Карбону, за яким визначають приналежність до D- або L-ряду.***

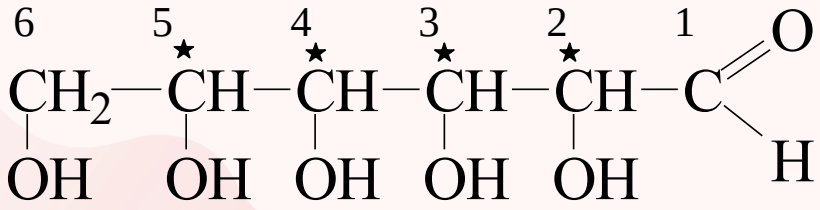
Діастереоізомери (від грец. *diá* – через, між, *stereós* – просторовий, об'ємний і ізомери), просторові ізомери з декількома асиметричними центрами, в яких конфігурація частини асиметричних атомів збігається, а частини – протилежна. На відміну від антиподів оптичних, в яких конфігурація всіх асиметричних центрів відповідно протилежна і які відрізняються один від одного лише знаком оптичного обертання при повному збігу всіх ін. властивостей, діастереоізомери відрізняються не лише кутом оптичного обертання, але і іншими фізичними властивостями, наприклад, температурами плавлення, розчинністю. Вони відрізняються також деякими хімічними властивостями (швидкостями реакцій).

Номенклатура моносахаридів

Окремі моносахариди звичайно мають тривіальні назви з суфіксом ***-оза***, наприклад, ***глюкоза, маноза, фруктоза, рибоза***. Відповідно до пропозиції IUPAC, назву моносахаридів часто скорочують до перших трьох літер їх тривіальної назви, наприклад, маноза позначається як ***Man***, фруктоза - ***Fru***, рибоза - ***Rib***. Виняток робиться для глюкози, яку в міжнародній літературі позначають ***CIc*** (2,3,4,5,6-пентагідроксигекса-наль).

Моносахариди, які мають альдегідну групу, позначають префіксом ***альдо-,*** а сполуки з кетогрупою мають префікс ***кето-***. За цією системою гліцериновий альдегід (2,3-діоксипропаналь) носить назву ***альдотриози***, а 1,3-діокси-ацетон (1,3-діоксипропанон-2) називається ***кетотриозою***. Глюкоза, як представник альдегідосахарів з шістьма атомами кисню належить до групи альдогексоз.

Загальна формула



Будова альдогексоз

Чотири асиметричних атоми Карбону C, $2^4=16$ стереоізомерів, 8 D, L пар (звідси 8 енантіо-мерних пар в таблиці альдогексоз). Найбільше поширеною в природі є D-глюкоза.*

Циклічні форми моносахаридів

Фішеровські проекції з альдегідними або кетонними групами, які називаються відкритими або ***оксо-структурами***, добре застосовувати для опису конфігурації моносахаридів. Проте деякі властивості цих сполук не можуть бути пояснені за допомогою таких формул. Наприклад, моносахариди не дають деяких реакцій, типових для карбонільних сполук. Зокрема, вони не утворюють бісульфітних похідних при дії натрій бісульфіту ($NaHSO_3$). Альдози на відміну від альдегідів не дають червоного забарвлення з фуксинсульфітною кислотою. Ці особливості можна пояснити, якщо прийняти до уваги, що в моносахаридах немає вільної карбонільної групи, а внаслідок ***оксо-цикло-таутомерії*** вони існують у формі ***циклічних напівацеталів***. В залежності від розміру оксидного кільця розрізняють ***піранози*** і ***фуранози***. Для назви таких циклічних напівацетальних форм суфікс оксоформи моносахарида ***-оза*** заміняють на закінчення ***-опіраноза*** або ж ***-офураноза***. У альдогексоз утворення циклічних напівацеталів протікає переважно за участю альдегідної групи і гідроксо-групи при атомі С-5 і тому вони існують у формі ***піраноз.***

Циклічні форми моносахаридів

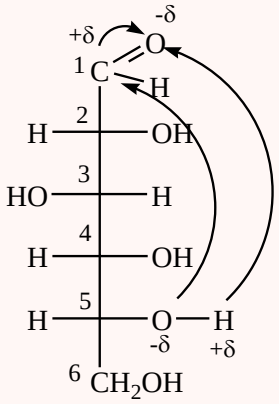
Утворення піранозної і фуранозної форм моносахаридів

Атом Гідрогену спиртової групи, що належить ***п'ятому атому Карбону*** (при утворенні ***піранозної форми***) чи Атом Гідрогену спиртової групи, що належить ***четвертому атому Карбону*** (при утворенні ***фуранозної форми***) приєднується до атома Оксигену карбонільної групи. Подвійний зв'язок C=O розривається і утворюється нова гідроксильна група, що має назву ***глікозидний гідроксил.*** Може утворитися α- чи β-форма піранозної форми.

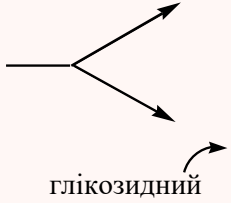
Слід пам'ятати:

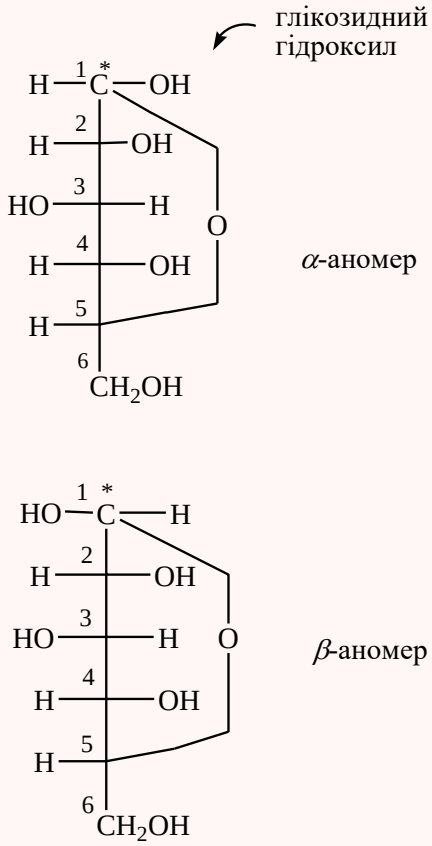
Для моносахариду, що належить до D-ряду для α-форми глікозидний гідроксил розташовується ***праворуч,*** а для β-форми – ***ліворуч*** (утворюються аномери). Для моносахариду, що належить до L-ряду зберігається зворотне правило: для α-форми глікозидний гідроксил розташовується ***ліворуч***, а для β-форми – ***праворуч***.

Утворення піранозної форми D-глюкози



D-глюкоза

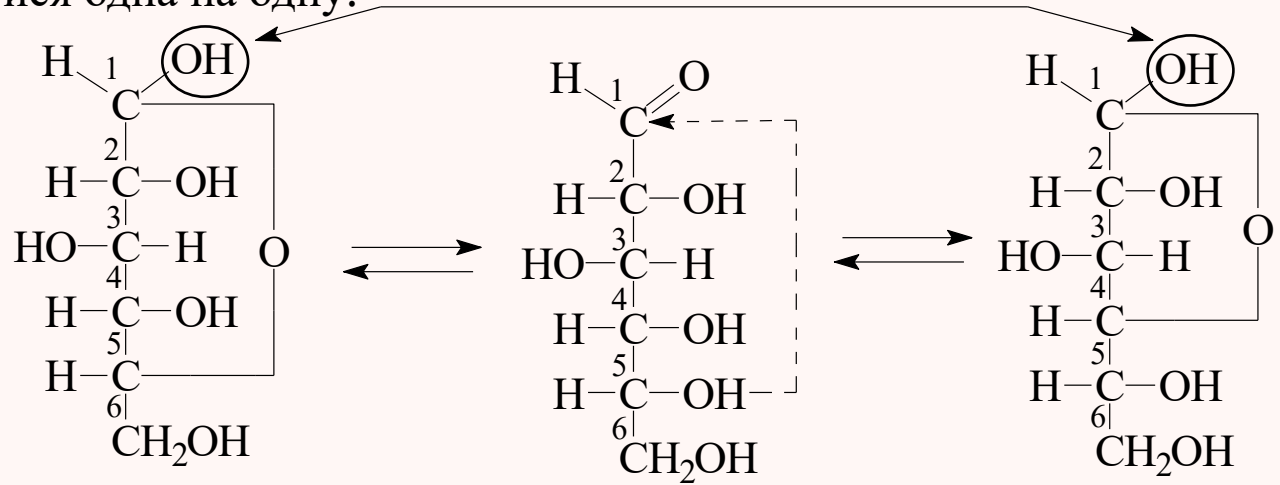




β-D-глюкопіраноза

Утворення піранозної форми D-глюкози

Такі циклічні напівацетальні форми через проміжне утворення оксо-форми можуть перетворюватися одна на одну:



Циклічна (напівацетальна) піранозна форма глюкози α-D-глюкопіраноза

формула Толленса

Відкрита (альдегідна) форма глюкози D-глюкоза

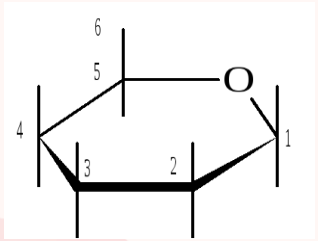
Циклічна (напівацетальна) фуранзна форма глюкози α-D-глюкофураноза

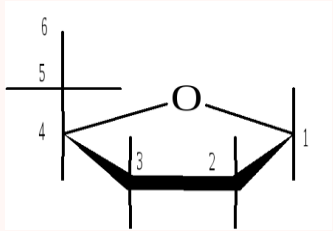
формула Толленса

Це явище називається ***цикло-ланцюговою таутомерією*** (відбувається таутомерія циклічної та відкритої форм)

“Перспективні” формули Хеуорса

Оскільки формули Толленса громіздкі та незручні для зображення циклічних структур, англійський хімік-органік Х. Хеуорс запропонував зображувати циклічні форми моносахаридів у вигляді плоских багатокутників, розміщених перпендикулярно площині креслення. Атом Оксигену у циклі розміщується за площиною цикла, причому у піранозному циклі – у правому куті. Порівняно з проекційними формулами краще уявлення про конфігурацію напівацетальних циклічних форм моносахаридів можна дати за допомогою циклічних формул за Хеуорсом, які отримали назву ***“перспективних формул” Хеуорса.***





Волтер Нормі Хеуорс (1883-1950 рр.) англійський хімік-органік і біохімік

“Перспективні” формули Хеуорса

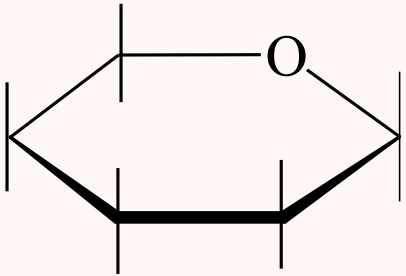
Правила складання формул Хеуорса

1. При побудові формули Хеуорса для піранозної форми зображають шестичленний цикл, а для фуранозної форми – п’ятичленний цикл.

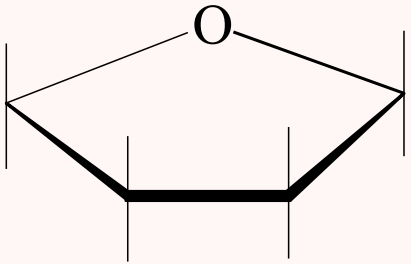
2. Атоми Карбону не пишуть, а лише нумерують починаючи з правого боку ліворуч.

3. Через кожний атом Карбону проводять вертикальні лінії.

4. Ті атоми чи групи атомів, що у відкритій формулі Толленса розташовані зліва від головного ланцюга, ставляться зверху від площини циклу, а ті, що у відкритій формі розташовані праворуч – ставляться, відповідно, знизу.

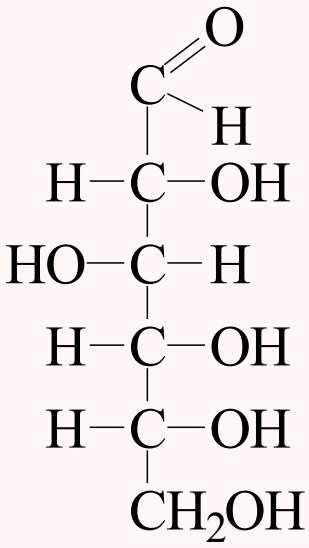


Піранозний цикл

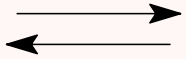


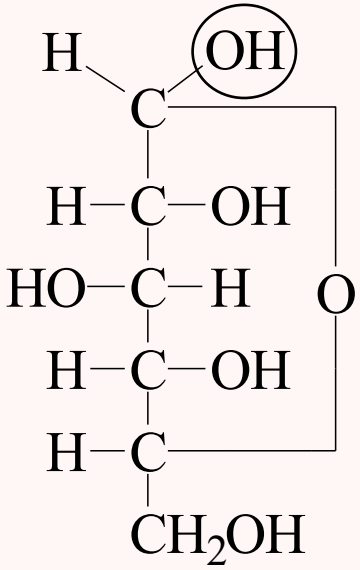
Фуранозний цикл

Піранозна форма D-глюкози

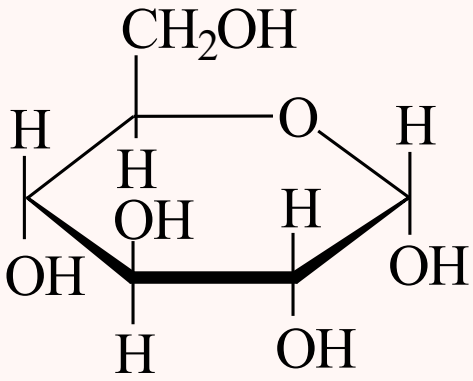


D-глюкоза



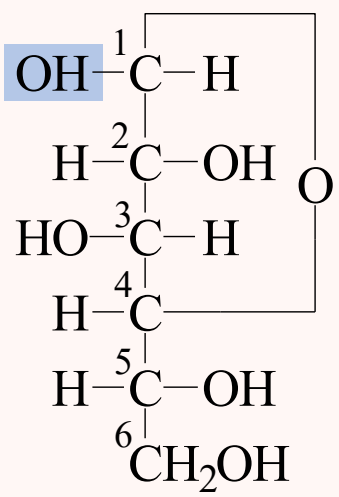


Формула Толленса
α-D-глюкопіранози

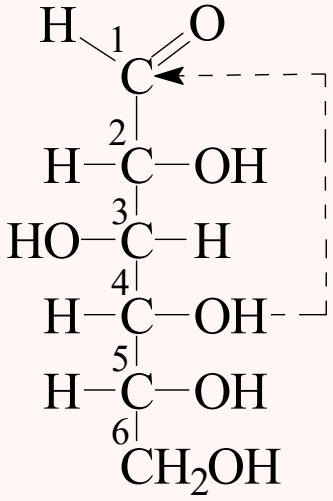


формула Хеуорса
α-D-глюкопіранози

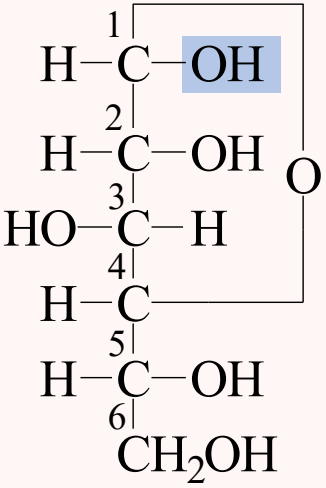
Фуранозна форма D-глюкози



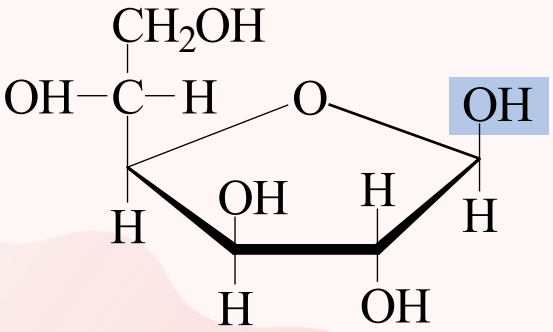
β-D-глюкофураноза

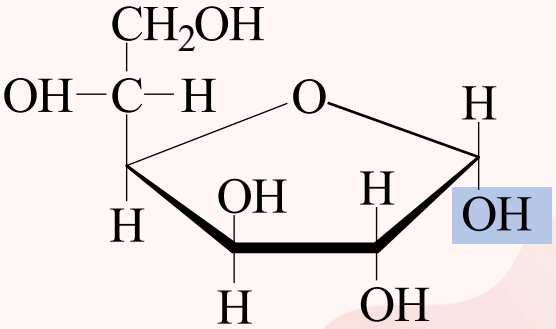


D-глюкоза

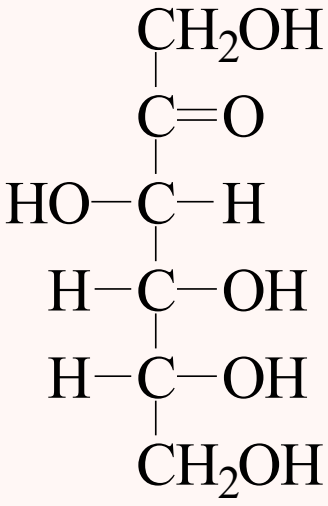


α-D-глюкофураноза

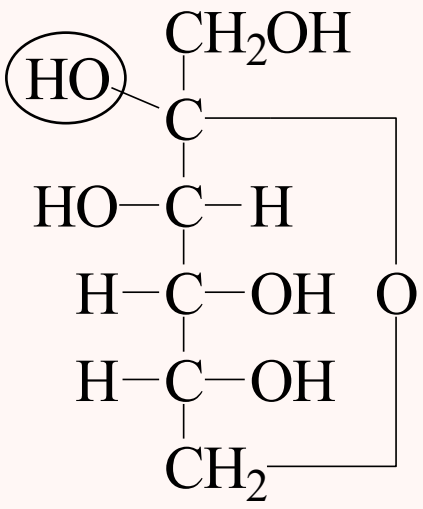




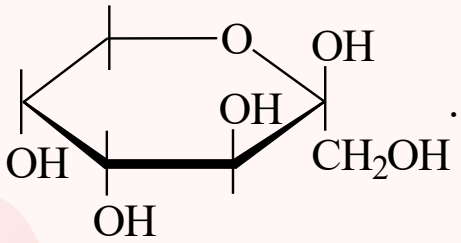
Піранозна форма D-фруктози



D-фруктоза

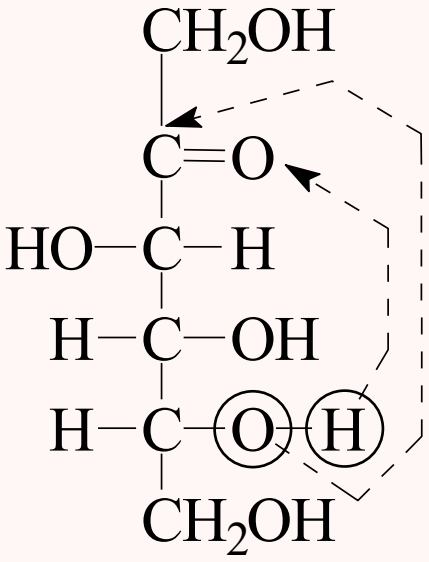


Формула Толленса
β-D-фруктопіранози

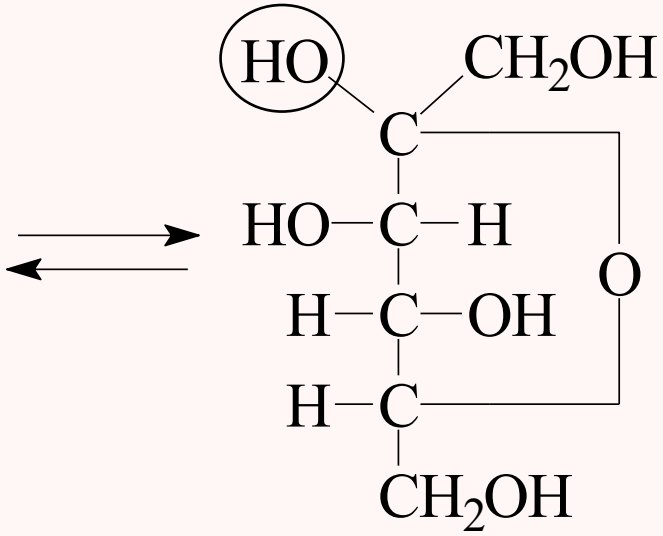


Формула Хеуорса β-D-фруктопіранози

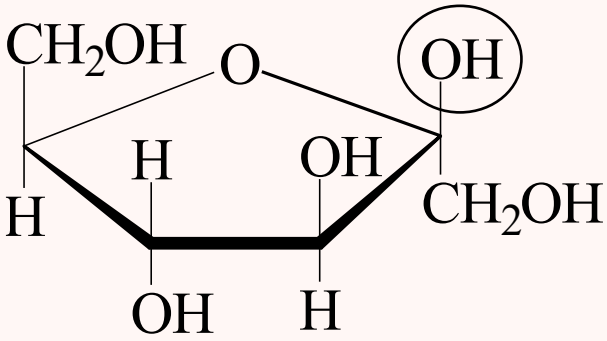
Фуранозна форма D-фруктози



D-фруктоза



формула Толленса
β-D-фруктофуранози



формула Хеуорса
β-D-фруктофуранози

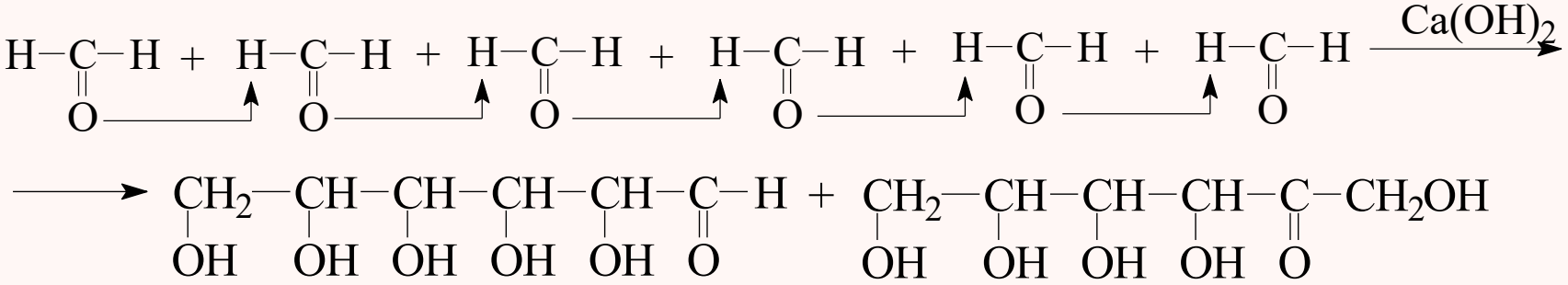
Тема 24.
Моносахариди
Частина 2

План

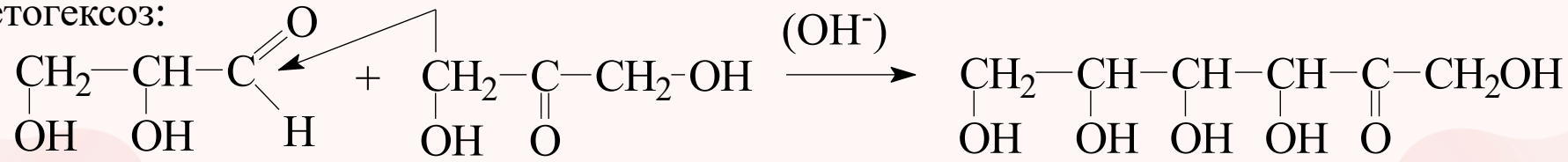
1. Способи утворення
2. Хімічні властивості
3. Поняття про мутаротацію
4. Найважливіші представники
5. Основні функції вуглеводів
6. Приклади вирішення завдань
7. Тестові завдання
8. Інтерактивні вправи

Способи утворення

1. Альдольна конденсація. Першим синтезував цукристі речовини О. Бутлеров (1861 р.), який з формальдегіду під дією вапняної води одержав складну суміш гексоз (альдоз і кетоз):



Пізніше Е. Фішер виділив з такої суміші рацемат D- і L-фруктози. Альдольна конденсація гліцеринового альдегіду і дигідроксиацетону також веде до утворення кетогексоз:



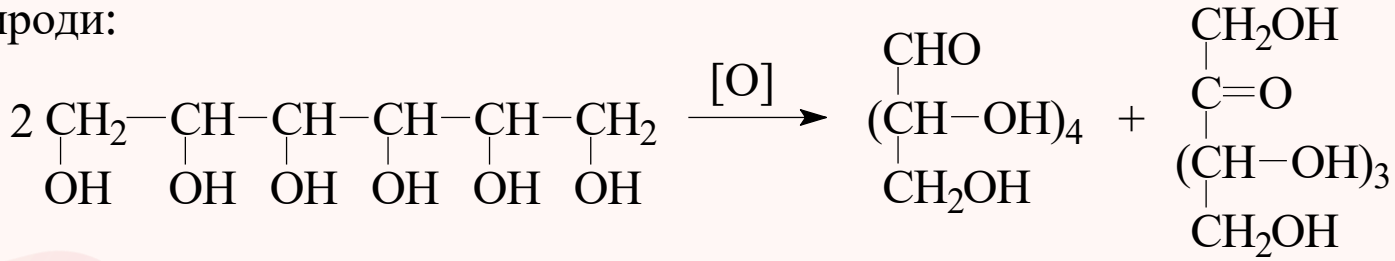
Способи утворення

2. Гідроліз дисахаридів і полісахаридів. Цей метод основний для добування моносахаридів у промисловості:

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{полісахарид}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \rightarrow \underset{\text{моносахарид}}{nC_6H_{12}O_6}$$

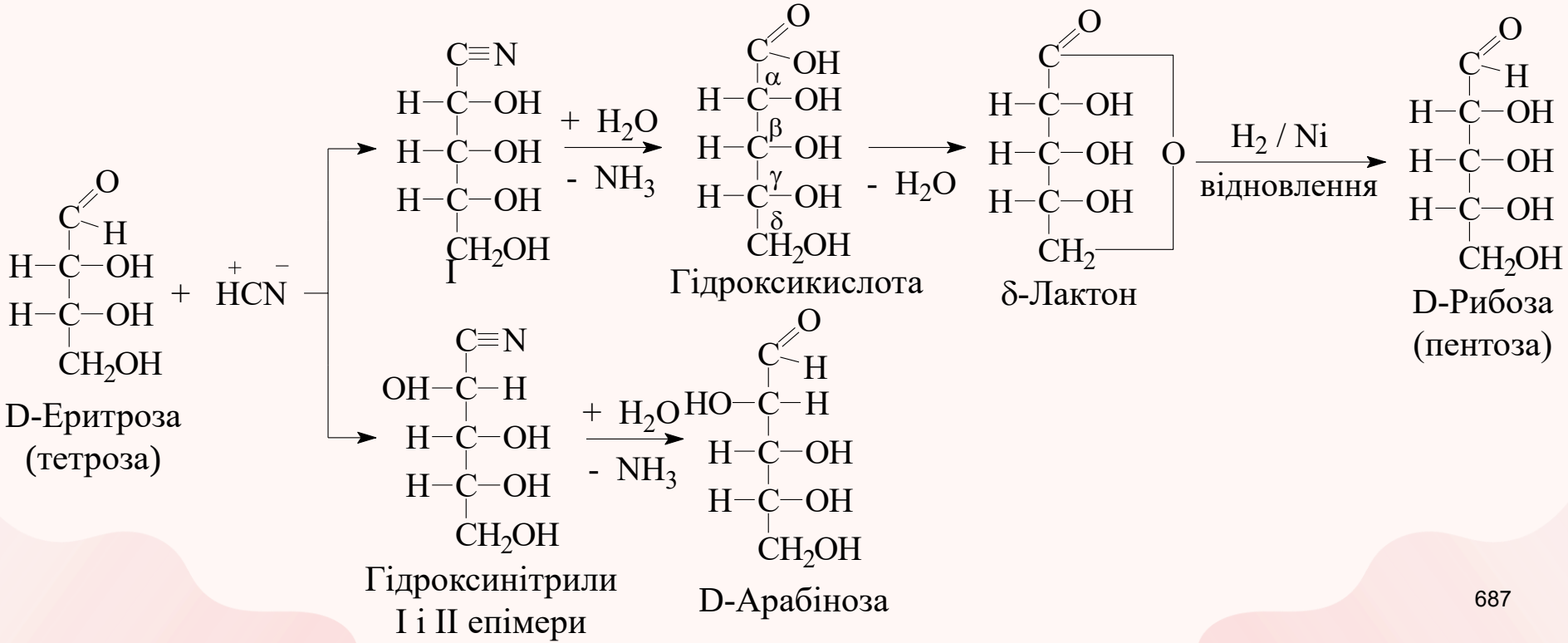
3. Неповне окиснення шестиатомних спиртів. За звичайних умов при окисненні багатоатомних спиртів утворюється, як правило, суміш вуглеводів альдозної та кетозної природи:



Глюцит (сорбіт) Альдогексоза Кетогексоза

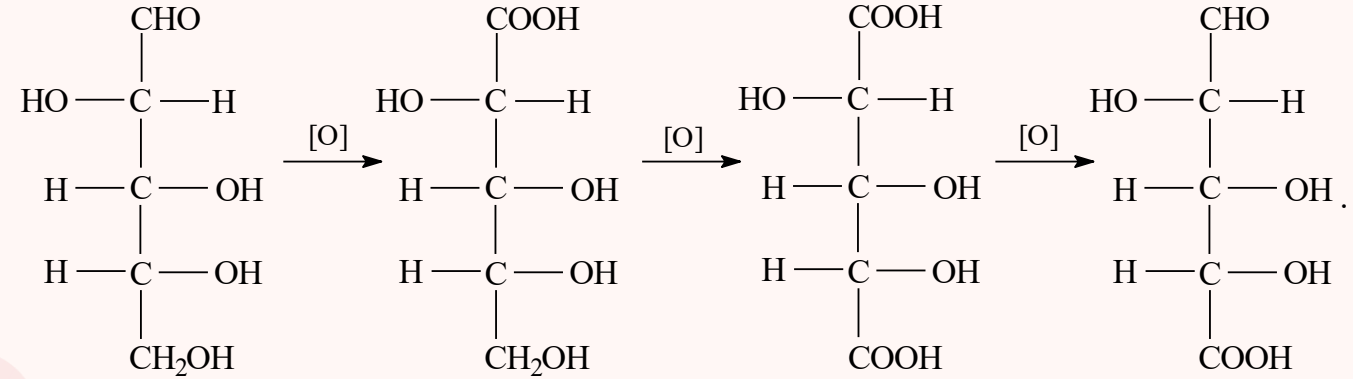
Способи утворення

4. Гідроксинітрильний синтез Фішера. Даним методом можна збільшувати довжину карбонового ланцюга моносахариду. Таким шляхом були отримані гептози, октози і навіть декози $C_{10}H_{20}O_{10}$, тобто з нижчих моносахаридів утворили вищі:



Хімічні властивості

1. Окиснення. Подібно до всіх α-оксикарбонільних сполук моносахариди мають відновлюючі властивості. Як альдегідна, так і кінцева первинна спиртова група альдоз можуть бути окиснені до карбоксильних груп. Унаслідок використання слабких окисників типу бромної води або розбавленої нітратної кислоти окисненню підлягає лише альдегідна група. При цьому утворюються альдонові кислоти, які у кислому середовищі відщеплюють воду, одразу ж перетворюючись на лактони. Більш сильні окисники, такі як концентрована нітратна кислота, окиснюють, крім того, і первинну спиртову групу, при цьому утворюються цукрові (сахарні) кислоти. Якщо альдегідна група захищена, як, наприклад, у глікозидах, тоді стає можливим селективне окиснення первинної спиртової групи. У результаті утворюються уронові кислоти, які мають значення в процесі детоксикації в теплокровних тварин, наприклад фенол виводиться із організму у вигляді складного ефіру глюкоуронової кислоти.

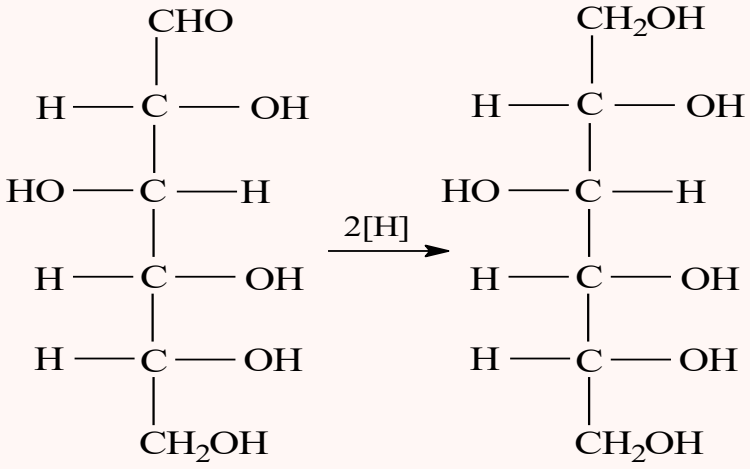


D-Глюкоза — D-Глюконова кислота — D-Цукрова кислота — D-Глюкоуронова кислота

Хімічні властивості

2. Відновлення. У разі відновлення карбонільної групи моносахариду амальгамою натрію в розбавленій сульфатній кислоті, натрій борогідридом або воднем у присутності каталізаторів утворюються багатоатомні спирти, які іноді називають сахарними спиртами. Назви цим сполукам дають за назвами моносахаридів, причому суфікс ***-оза*** заміняється на суфікс ***-іт***.

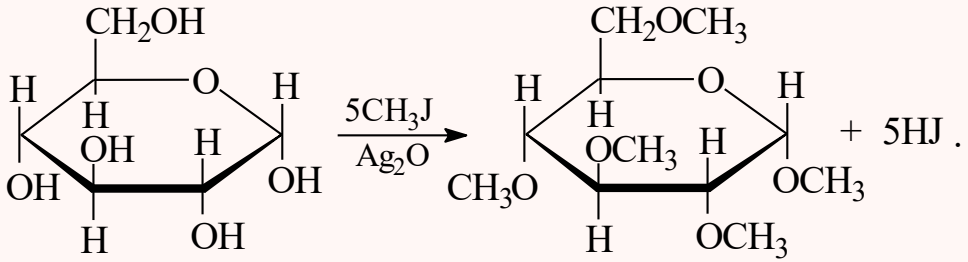
Із D-глюкози при цьому утворюється D-сорбіт, із D-манози – D-маніт,
а із D-фруктози – суміш D-маніту і D-сорбіту:



D-глюкоза D-сорбіт

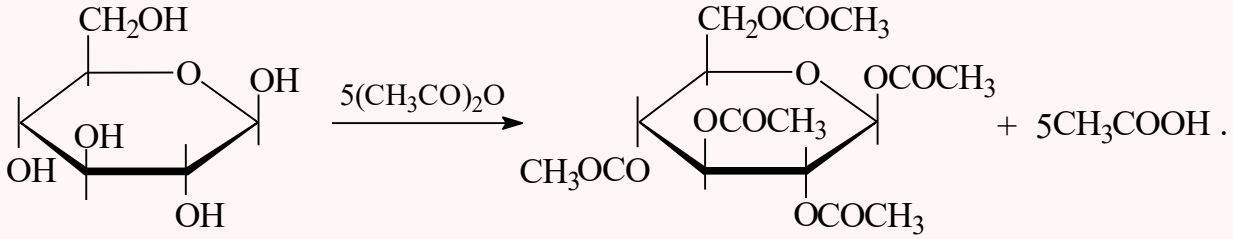
Хімічні властивості

3. Алкілування та ацилювання. Змінам можуть піддаватись також і спиртові угрупування моносахаридів. Атоми Гідрогену в гідроксильних групах моноз можна замінити на вуглеводневі радикали, наприклад на метильні групи, дією метилюючих агентів:



α-D-Глюкопіраноза Пентаметил-α-D-глюкопіраноза

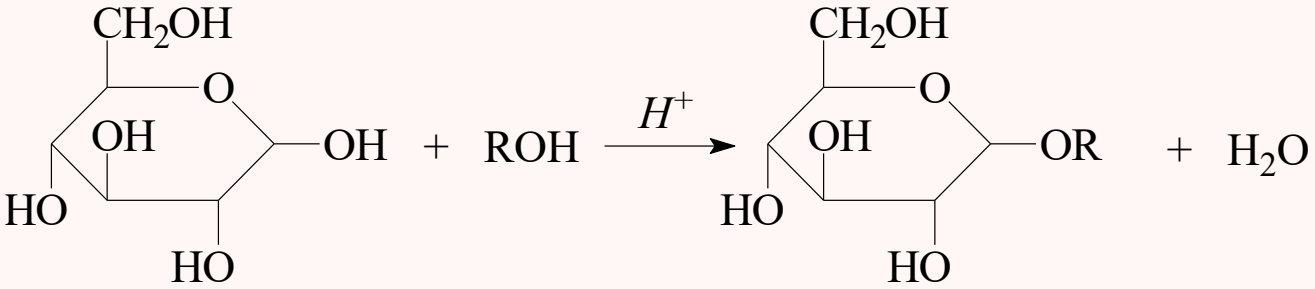
При дії на моносахариди або сахарати ангідридів кислот або інших ацилюючих агентів утворюються складні ефіри (естери) циклічних форм моноз:



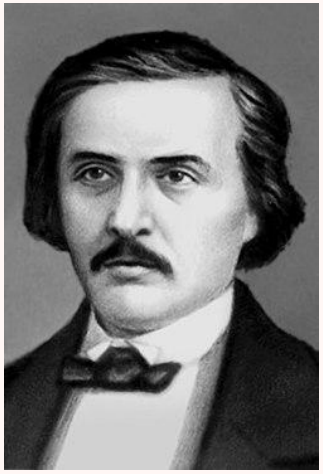
β-D-Глюкопіраноза Пентаацетил-β-D-глюкопіраноза

Хімічні властивості

4. Утворення глікозидів (Ш.-Ф. Жерар, 1952 р.). *У* разі взаємодії моносахаридів зі спиртами і фенолами, реагують глікозидні гідроксильні групи. При цьому з відщепленням води утворюються ацеталі або кеталі, які називають ***глікозидами***. Сполуки такого типу позначають суфіксом ***-озид*** в їх назвах.



α-D-Глюкопіраноза алкіл-α-D-глюкопіранозид



Шарль Фредерік Жерар (21.08.1816-19.08.1856 рр.) французський хімік

Горицвіт - сировина для отримання глікозидів

Хімічні властивості моносахаридів

Бродіння – складний процес розщеплення моносахаридів під впливом різних мікроорганізмів, який у більшості випадків супроводжується виділенням газоподібних речовин (CO_2, H_2O, H_2 та інших).

1. Спиртове бродіння. Відбувається в присутності ферментів – дріжджів

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{етанол}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2 + 112{,}86\ \text{кДж}$$

2. Молочнокисле бродіння в присутності молочнокислих бактерій

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{молочна кислота}}{2H_3C - CH(OH) - COOH}$$

3. Маслянокисле бродіння в присутності маслянокислих бактерій

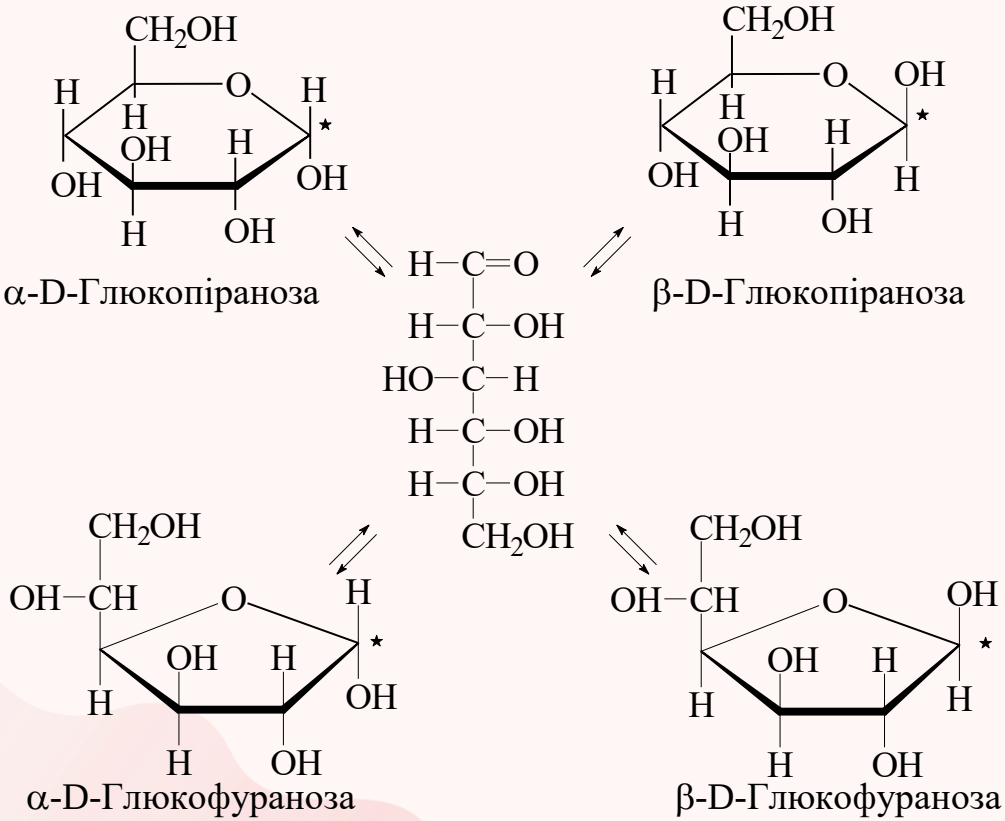
$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{масляна кислота}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH} + 2H_2 + 2CO_2$$

4. Лимоннокисле бродіння в присутності ферментів

$$\underset{\text{Гексоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{3[O]} \underset{\text{Лимонна (цитратна) кислота}}{HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{CH}-\underset{\displaystyle COOH}{CH}-COOH} + 2H_2O.$$

Поняття про мутаротацію

Мутаротація (від лат. *muto* – змінюю і *rotatio* – обертання), це самодовільне змінення величини оптичного обертання свіжоприготовлених розчинів оптично активних сполук.



Наприклад, тверда фаза глюкози складається з β-форми, а у водному розчині в рівновазі присутні 38 % α-форми та 62 % β-форми. Перевага утворення β-форми пояснюється тим, що вона більше термодинамічно стабільна. Оскільки ці дві форми є діастереомерами, вони характеризуються різним значенням питомого обертання площини поляризації. На встановлення такої рівноваги потрібен певний час, протягом якого оптична активність розчину змінюється.

Найважливіші представники

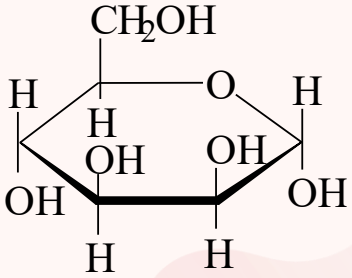
D-глюкоза (виноградний цукор) – найпоширеніший цукор у природі. У вільному стані міститься в сокові винограду, солодких фруктах, плодах, насінні, листі, квітах і коренях багатьох рослин, а також у меді, в певній кількості у крові, спинномозковій рідині та лімфі людей і тварин. При цукровій хворобі (діабеті) вміст глюкози виявляється вищим 0,1 % (норма), і вона виводиться з сечею; при цьому її вміст може сягати 12 %. Застосування глюкози різноманітне: у медицині в складі кровозамінних та протишокових рідин, як легкозасвоюваний поживний продукт при важких серцевих та інших недугах; у хімічній промисловості як сировина для синтезу аскорбінової кислоти (вітаміну С), глюконових та інших кислот, різних цукрових похідних тощо; використовується також у кондитерській, текстильній та інших галузях промисловості. Глюкоза легко зброджується різними мікроорганізмами.

D-фруктоза (фруктовий цукор, левулоза) є найважливішим представником кетоз. D-фруктоза разом із глюкозою утворює дисахарид сахарозу (буряковий або тростинний цукор), входить до складу меду, що надає останньому особливо великої солодкості, оскільки фруктоза вдвічі солодша, ніж сахароза і втричі, ніж глюкоза. Фруктоза застосовується як дуже цінний харчовий продукт, що добре засвоюється організмом. Широко використовується в медицині. Дифосфат фруктози – важливий лікарський препарат при серцевих захворюваннях та шокових станах.

Найважливіші представники

Маноза. У порівнянні з глюкозою це значно менш поширений моносахарид. У вільному стані зустрічається рідко. Міститься в шкірці апельсинів. В основному маноза виявляється в полісахаридах рослин та мікроорганізмів (манани, галактоманани, глюкоманани – еремуран), входить до складу деяких складних білків, наприклад, овомукоїду крові; містититься в глікозидахманозидах. Мананами особливо багаті оболонки кам'яного горіха – плоду південно-американської пальми, ріжкове дерево, дріжджовий клей, деякі водорості. Маноза добре зброджується з дріжджами.

Вперше маноза була одержана окисненням шестиатомного спирту (гекситу), що називається манітом. Її отримують кип'ятінням подрібненого кам'яного горіха з кислотами. Вона легко відділяється від інших моноз у вигляді важкорозчинного гідразону, з якого потім може бути виділена, наприклад, нагріванням із бензойним альдегідом, сама D-маноза (температура плавлення 405 К).



Основні функції вуглеводів

1. Енергетична. Вуглеводи є одним з основних джерел енергії для організму, забезпечуючи не менше 60% його енергозатрат. Для діяльності мозку, клітин крові, мозкової речовини нирок практично вся енергія постачається за рахунок окиснення глюкози. При повному розпаді 1 г глюкози виділяється 17,5 кДж/моль енергії.

2. Пластична – виконують пластичну функцію (беруть участь в утворенні ди-, оліго-, полісахаридів, амінокислот, ліпідів, нуклеотидів). У всіх клітинах організму знаходяться вуглеводи та їх похідні. Вони входять до складу біологічних мембран і органоїдів клітин, приймають участь в утворенні ферментів, нуклеопротеїдів. Від особливостей структури вуглеводів залежать фізіко-хімічні властивості і біологічні особливості ДНК та РНК. Необхідно відзначити, що пентози містяться в таких нуклеотидах, як АТФ, АМФ, ГТФ, в яких резервується енергія обміну речовин. Детоксикаційна функція (похідні глюкози, глюкуроніди, беруть участь у знешкодженні токсичних метаболітів і ксенобіотиків).

Основні функції вуглеводів

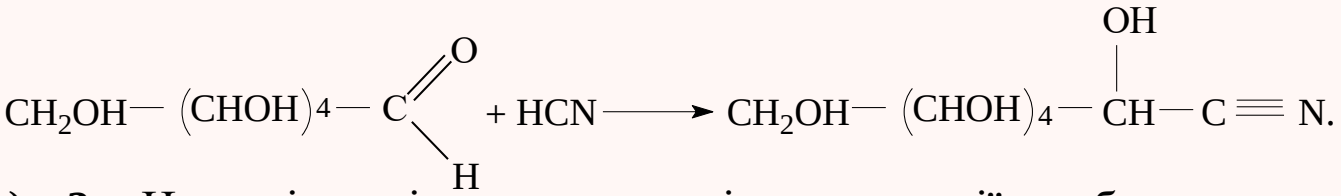
3. Захисна. В’язкі секрети (слиз), що виділяються залозами внутрішньої секреції, багаті вуглеводами та їх похідними (мукополісахариди). Вони захищують внутрішні стінки органів шлунковокишкового тракту, носа, статевих органів від механічних та хімічних подразнень, проникнення патогенних мікроорганізмів.

4. *Регуляторна.* Їжа людини містить значну кількість клітковини, груба стуктура якої викликає механічні подразення слизової оболонки шлунка і кишечника, приймають участь у регуляції акту перистальтики.

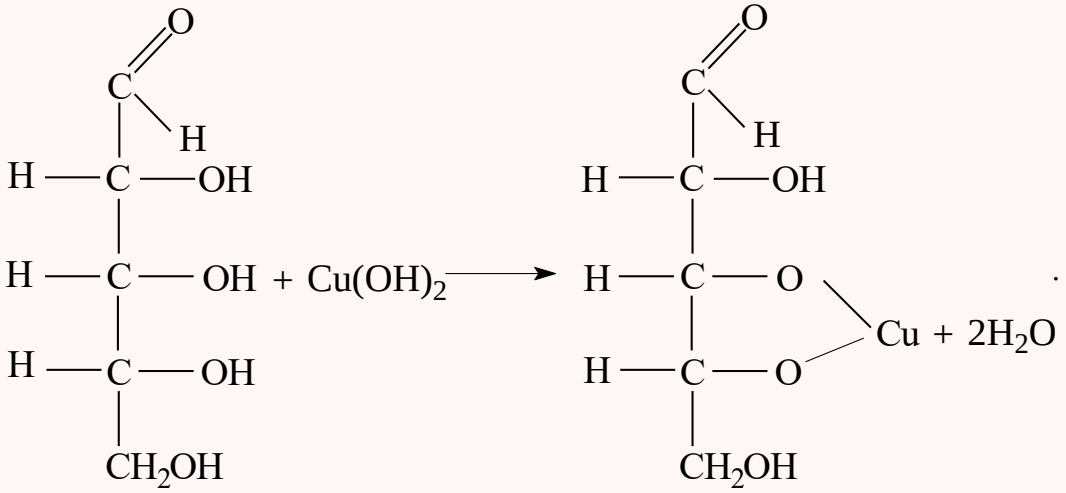
5. *Специфічна.* Окремі вуглеводи виконують в організмі особливі функції: приймають участь у проведенні нервових імпульсів, являються кофакторами ферментів, гіалуронова кислота зв’язує міжклітинну воду і катіони, регулюючи міжклітинний осмотичний тиск.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Проведіть реакцію приєднання ціанідної кислоти до глюкози.



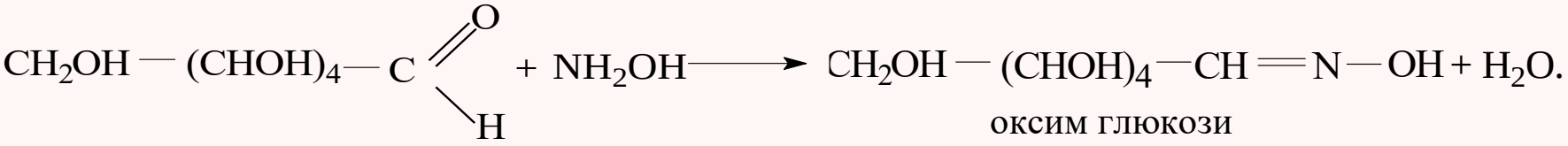
Приклад 2. Напишіть рівняння реакцію взаємодії рибози з купрум (II) гідроксидом



Рибоза Купрум риболят

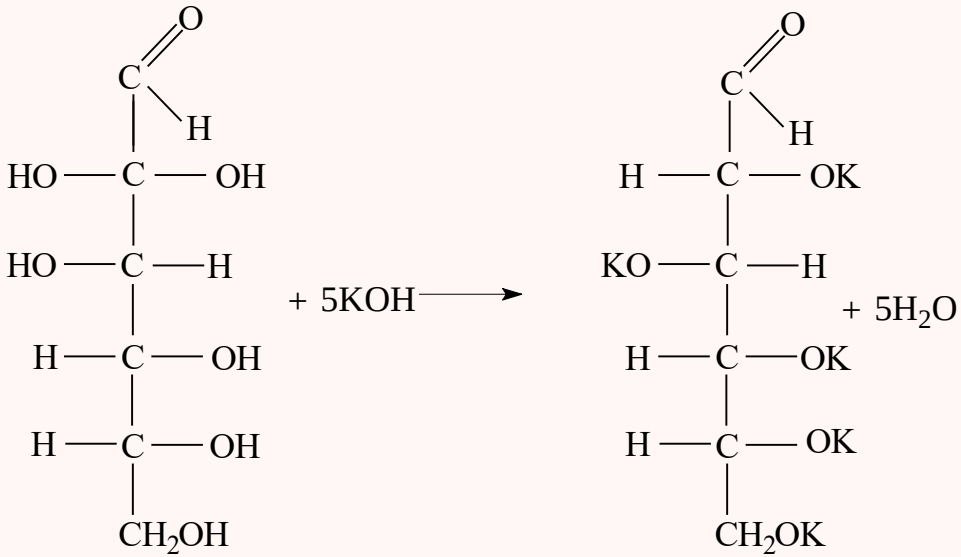
Приклади вирішення завдань

Приклад 3. Отримайте із глюкози відповідний оксим. Складіть відповідне рівняння.



оксим глюкози

Приклад 4. Утворіть із глюкози сахарат калію.



Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. До класу кетоз належить:

A галактоза; **C** еритроза;
B фруктоза; **D** маноза.

2. Глюкоза містить наступні функціональні групи:

A гідроксильну та карбонільну; **C** гідроксильну та карбоксильну;
B карбонільну та карбоксильну; **D** гідроксильну та аміногрупу.

3. Глюкоза – це:

A альдегідоспирт; **C** альдегід;
B аміноспирт; **D** карбонова кислота.

4. В результаті молочнокислого бродіння глюкоза перетворюється на:

A багатоатомний спирт; **C** альдегід;
B аміноспирт; **D** оксикарбонову кислоту.

5. Представником пентоз є:

A рибоза; **C** глюкоза;
B маноза; **D** галактоза.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. Лимоннокисле бродіння глюкози призводить до утворення:

A вуглекислого газу; **C** лимонної кислоти;
B глюконової кислоти; **D** етанолу.

7. D-глюкоза і D-маноза – це:

A епімери; **C** енантіомери;
B антиподи; **D** ізомери.

8. При дії бромної води на розчин глюкози утвориться:

A маніт; **C** цукрова (сахарна) кислота;
B глюконова кислота; **D** сорбіт.

9. Відновлення глюкози супроводжується утворенням:

A глюкуронової кислоти; **C** цукрової кислоти;
B маніту; **D** сорбіту.

10. Представником тетроз є:

A еритроза; **C** рибоза;
B маноза; **D** фруктоза.

Тема 25.
Олігосахариди

План

1. Теоретичні основи
2. Класифікація
3. Невідновлюючі дисахариди
4. Відновлюючі дисахариди
3. Номенклатура
4. Отримання
5. Фізичні та хімічні властивості
6. Окремі представники
7. Тестові завдання
8. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: “Федорченко А.А.”. С. 40-52.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-228.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 84-99.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-145.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 459-465.

Теоретичні основи

Дисахариди – складні цукри, кожна молекула яких в результаті гідролізу розпадається на дві молекули моносахаридів. Дисахариди при гідролізі утворюють дві молекули моносахариду. Для встановлення їх будови необхідно знати, із яких моно-сахаридів збудований дисахарид; α- чи β-форма моносахаридів утворює дисахарид; у якій формі, фуранозній чи піранозній, знаходяться моносахариди у дисахариді; за участю яких гідроксилів пов'язані дві молекули моносахаридів.

Склад дисахаридів легко визначити, проводячи реакцію гідролізу кислотами чи ферментами.

До них належать:

мальтоза + H_2O ⟶ 2α-D-глюкоза

лактоза + H_2O ⟶ β-D-галактоза + α-D-глюкоза

целобіоза + H_2O ⟶ 2β-D-галактоза

сахароза + H_2O ⟶ α-D-глюкоза + β-D-фруктоза

трегалоза + H_2O ⟶ 2α-D-глюкоза

Теоретичні основи. Класифікація

Дисахариди утворюються із двох молекул моносахаридів за рахунок відщеплення молекул води:

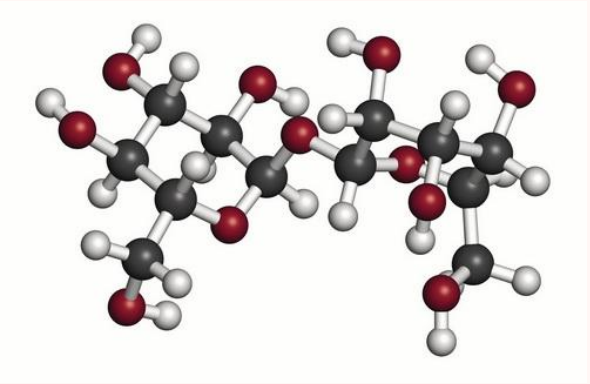
$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

У здійсненні зв'язку між моносахаридами приймають участь від однієї молекули обов'язково глікозидний гідроксил, а від іншої – або глікозидний, або спиртовий (глюкозний). В залежності від того, за рахунок яких гідроксилів виділяється вода і здійснюється зв'язок залишків моносахаридів, дисахариди, що утворюються, розділяються за характером зв'язку на ***глікозид-глікозиди*** і ***глікозид-глікози***, а за властивостями – відповідно на ***невідновлюючі (трегалозний тип) і відновлюючі (мальтозний тип)*** у відношенні до фелінгової рідини, гідроксиду купруму або оксиду срібла.

Якщо кисневий місток між молекулами моносахаридів утворений за участю двох глікозидних ОН-груп, то дисахариди називаються ***невідновлюючими***, оскільки вони не відновлюють оксидів металів, не здатні до мутаротації та існують тільки в циклічній формі. До них належать сахароза, трегалоза тощо.

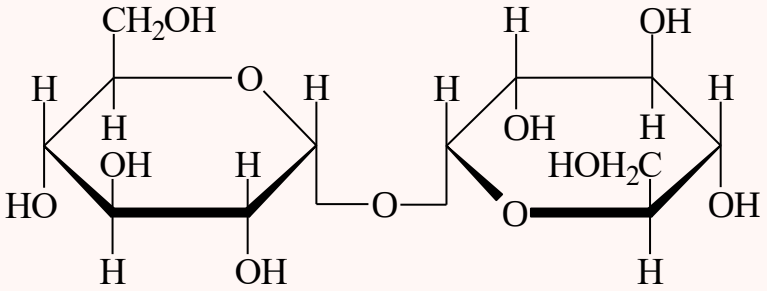
Невідновлюючі дисахариди

Трегалоза (грибний цукор) – представник невідновлюючих дисахаридів – вперше була знайдена в ріжках, а потім – у деяких бактеріях і багатьох грибах.



До таутомерії вона не здатна. Трегалоза не містить вільного гідроксилу, не може переходити у відкриту карбонільну форму і тому не відновлює оксиди чи гідроксиди металів [Ag_2O, $Cu(OH)_2$]).

Трегалоза утворюється за рахунок глікозидних гідроксилів двох молекул α-(+)-D-глюкопіранози, тобто є ***глюкозидо-глюкозидом***:



трегалоза, 1-[α-D-глюкопіранозидо-]-α-D-глюкопіранозид

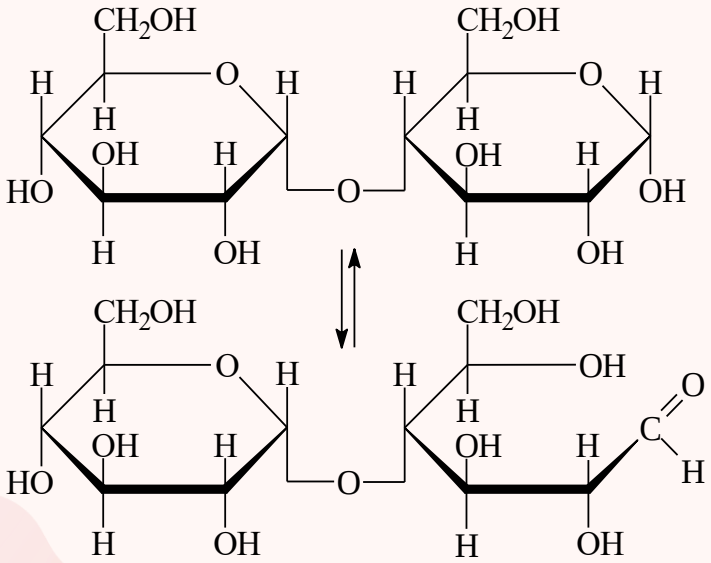
Відновлюючі дисахариди

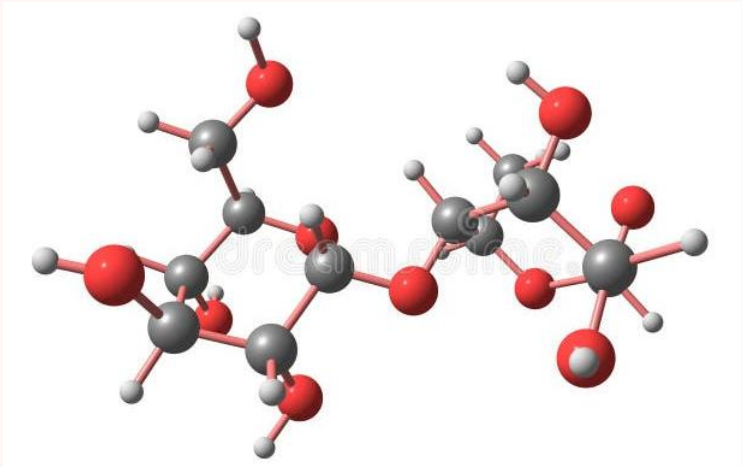
Якщо для виникнення кисневого містка в молекулі дисахариду використовується глікозидний гідроксил лише одного моносахариду, то такий дисахарид називається ***відновлюючим***, оскільки глікозидна ОН-група другого моносахариду, що залишилася, здатна до цикло-ланцюгової таутомерії з одержання альдегідної груп. Такого типу дисахариди відновлюють деякі метали з їх оксидів (тому їх назвали відновлюючими), схильні до мутаротації та існують у відповідних α- і β-формах. До них відносяться мальтоза, целобіоза, лактоза тощо.

Мальтоза (солодовий цукор) – типовий відновлюючий дисахарид: дає реакцію "срібного дзеркала", відновлює фелінгову рідину, з фенілгідразином утворює гідразон і озазон. Її назва зумовлена способами добування мальтози із крохмалю під дією солоду (*maltum* – солод). У результаті гідролізу мальтоза розщеплюється на дві молекули глюкози. Мальтоза кристалізується з водних та водно-спиртових розчинів з однією молекулою води $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ у вигляді голчатих кристалів, які плавляться при температурі 375-376 К. Мальтоза менш солодка, ніж сахароза.

Відновлюючі дисахариди

Залишки глюкози у молекулі мальтози поєднані між собою α-1,4-глюкозидними зв’язками, про що свідчить її здатність до мутаротації, тобто вона існує в α- і β-формах, у розчині перебуває в таутомерних формах – циклічній і альдегідній, які зв’язані між собою динамічною рівновагою.





Номенклатура. Отримання

Найчастіше дисахаридам даються тривіальні назви. Наприклад, ***молочний цукор (лактоза), буряковий або тростинний цукор (сахароза), солодовий цукор (мальтоза)*** тощо. Іноді їх називають згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC. При цьому вказують, які моносахариди входять до складу дисахариду і як вони зв'язані між собою. Наприклад, лактозу називають 4-O-β-D-галактопіранозил-α-D-глюкопіра-нозою, тобто молекула дисахариду утворена β-D-галактозою і α-D-глюкозою, є галак-тозидглюкозою; обидва залишки D-гексоз знаходяться у піранозній формі; залишок галактози є аглiконом (це несахариста частина молекули, яка зв'язана з гідроксилом першого карбонового атома глікозидним гідроксилом), зв'язок між аглiконом і глiконом (глюкозою) здійснюється за допомогою оксиненового містка, що утворений за рахунок β-глікозидного гідроксилу галактози і 4-го гідроксилу глюкози.

Практично дисахариди добувають з рослин, хоч існують і синтетичні та мікро-біологічні методи добування. Як правило, вилучення олігосахаридів із природних джерел здійснюють водною екстракцією, так добувають найважливіший дисахарид – сахарозу.

Фізичні та хімічні властивості

Дисахариди – кристалічні речовини, солодкі на смак, добре розчиняються у воді, мають високі температури плавлення, оптично активні.

Дисахариди здатні до кислотного і ферментативного гідролізу. За будовою дисахариди являють собою глікозиди, тому легко гідролізуються розведеними мінеральними кислотами і порівняно стійкі до лужного гідролізу.

Для них аналогічно моносахаридам характерно три типи хімічних реакцій:

- ***за карбонільною групою*** (для відновлюючих дисахаридів),
- ***за спиртовими групами*** (для усіх дисахаридів)
- ***реакції бродіння*** (для більшості дисахаридів).

Відновлюючі дисахариди виявляють властивості, характерні для карбонільної групи: мутаротують у розчинах, відновлюють фелінговий розчин, окиснюються до альдобіонових кислот, відновлюються до багатоатомних спиртів, утворюють озазони, приєднують ціанідну кислоту.

Дисахариди, у той же час, є багатоатомними спиртами, тому розчиняють купрум(II) гідроксид з утворенням синього розчину.

Хімічні властивості

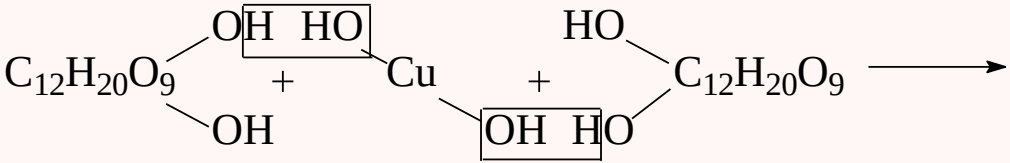
1. Реакція гідролізу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

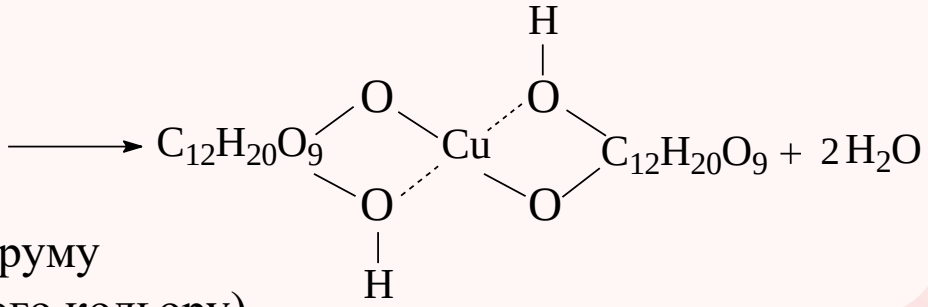
2. Реакція повного окиснення:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 11H_2O$$

3. Якісна реакція на сахарозу (з додаванням $Cu(OH)_2$, без нагрівання):



сахароза

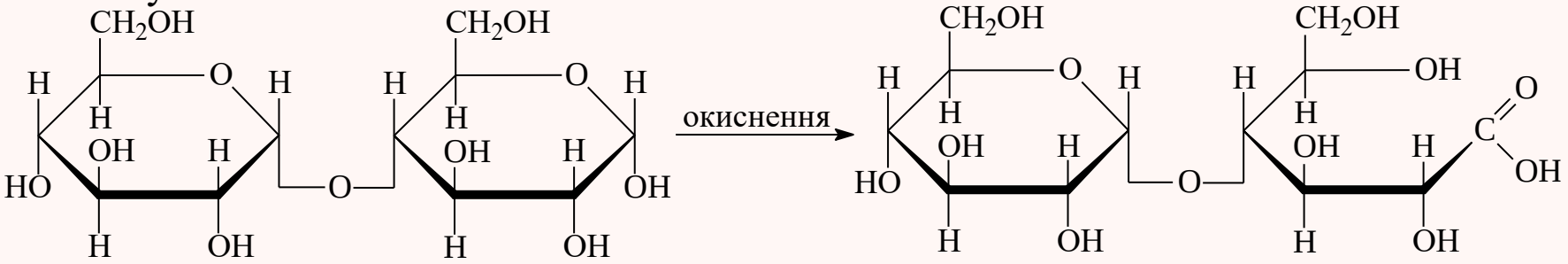


сахарат купруму
(розчин ярко-синього кольору)

Окремі представники

Трегалоза міститься у грибах, водоростях, лишайниках, бактеріях. Це невідновлюючий дисахарид. Біла кристалічна речовина, розчинна у воді. При гідролізі утворює дві молекули D-глюкози.

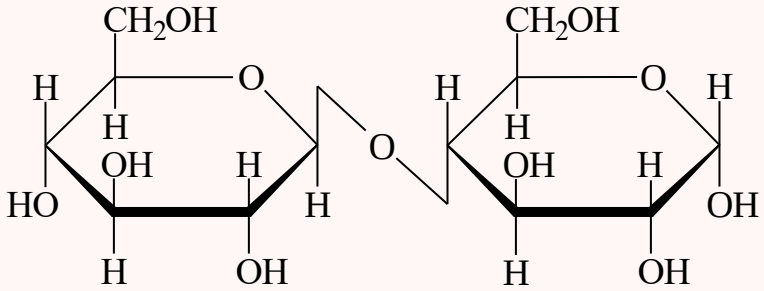
Мальтоза зустрічається у природі у вільному стані (в пророслому зерні злаків, нектарі). Добре розчиняється у воді, зброджується дріжджами, є компонентом багатьох живильних середовищ у мікробіологічній практиці. Утворюється при частковому гідролізі крохмалю. Під впливом ферментів вона розщеплюється на дві молекули глюкози. Має відновлюючі властивості. При окисненні утворює мальтобіонову кислоту:



мальтобіонова кислота

Окремі представники

Целобіоза відрізняється від мальтози наявністю β-глюкозидної конфігурації. Целобіоза є проміжним продуктом гідролізу клітчатки. При гідролізі дає дві молекули глюкози. Це відновлюючий цукор, може бути окиснений у целобіонову кислоту. Це – біла кристалічна речовина. Аналогічно мальтозі утворюється при неповному кислотному або ферментативному

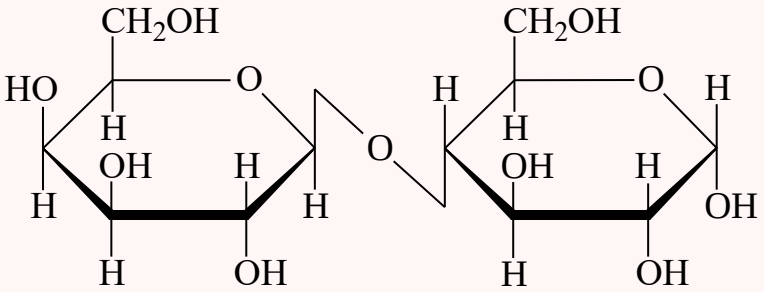


целобіоза, 4-[β-D-глюкопіранозидо-]глюкоза

гідролізі полісахариду целюлози. Не засвоюється організмом тварин, не зброджується дріжджами, майже не солодка на смак.

Окремі представники

Лактоза (молочний цукор) міститься у молоці, менш солодкий порівняно зі звичайним цукром. Це кристалічна речовина, погано розчинна у воді.

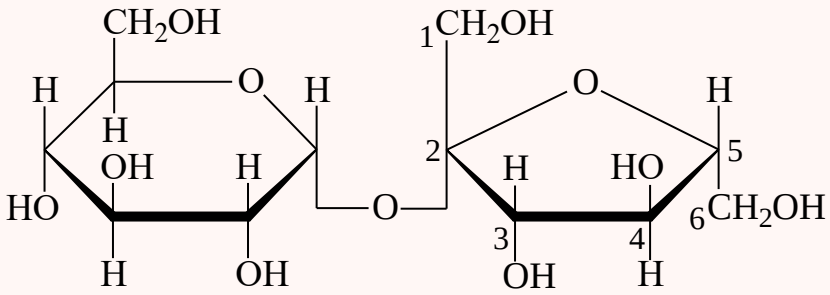


лактоза, 4-[β-D-галактопіранозидо-]глюкоза

Одержують її із молока. Вміст лактози в молоці корови в середньому досягає 4,9%, кози – 4,4, вівці – 4,2, самки носорога – до 36%. Це – цінна поживна речовина. Вона здатна до молочнокислого бродіння, що використовується у молочній промисловості для виготовлення сирів, кефірів, кислого молока тощо. Застосовується у фармакології як наповнювач при виготовлення пігулок і порошків.

Окремі представники

Сахароза (буряковий чи тростинний цукор). Менш розповсюджений у природі дисахарид. Утворюється із цукрового буряку, в якому вміст цукру досягає 27-30% і цукрової тростини (10-18%). Відноситься до невідновлюючих дисахаридів, так як оксигеновий місток утворений за участю обох глікозидних гідроксильних груп:



сахароза, 2-[α-D-глюкопіранозидо-]-β-D-фруктопіранозид

При гідролізі утворює D-глюкозу і D-фруктозу. Фруктоза знаходиться в сахарозі у фуранозній формі. У вільному стані вона має піранозну форму.

Окремі представники

Це – біла кристалічна речовина, $T_{пл}$ = 184-185°С, солодка на смак, добре розчинна у воді. Солодкість сахарози прийнята за 100 одиниць, для фруктози вона становить 173, глюкози – 73.

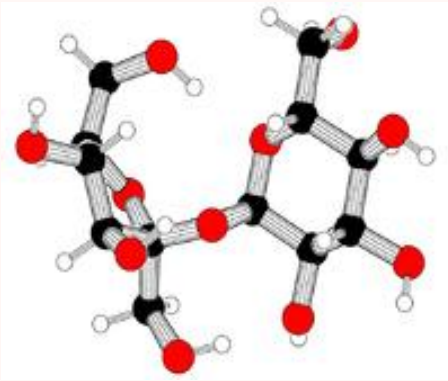
При гідролізі сахарози, яка є правообертаючою, знак обертання змінюється, так як фруктоза, що утворюється, значно більш сильно обертає ліворуч, ніж глюкоза праворуч. Це явище називається ***інверсією***, а отримана суміш – ***інвертним цукром (штучний мед)***, який широко використовується у кондитерській промисловості. Каталізаторами інверсії є ферменти і кислоти.

Завдяки тому, що сахароза містить п'ятичленний цикл, у реакцію гідролізу вона вступає легше, ніж дисахариди. Під час гідролізу утворюється інверсійний цукор. ***Інверсію*** називається зміна обертання розчином площини поляризації світла.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

(+)-сахароза	D(+)-глюкоза	D-(-)-фруктоза
$[\alpha]_D^{20}$ =+66,5°	$[\alpha]_D^{20}$=+52,5°	$[\alpha]_D^{20} = -92°$

Окремі представники



Сахароза – цінна поживна речовина, широко використовується у харчуванні людини, є сировиною в харчовій промисловості, з неї добувають етиловий спирт, ПАР, її використовують у фармакології для виготовлення пігулок і порошків.

З усіх відомих органічних реактивів вона виробляється в найбільшій кількості в чистому вигляді.

З деякими лужними та лужноземельними металами утворює сахарити, які використовують у промисловості для виділення сахарози з дифузорного розчину в чистому вигляді.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ca(OH)_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + H_2O$$

кальцій сахарат

Естери сахарози – цінні детергенти. Ці речовини тверді, безбарвні і повністю руйнуються бактеріями, що важливо для біологічного очищення води.

Тестові завдання

1. Сахароза гідролізує на:

A L-глюкозу та L-фруктозу; **B** L-глюкозу та D-фруктозу;

C D-глюкозу та L-фруктозу; **D** D-глюкозу та D-фруктозу.

2. За властивостями дисахариди поділяються на:

A прості та складні; **B** окисні та відновні;

C відновлюючі та невідновлюючі; **D** конденсовані та лінійні.

3. До невідновлюючих цукрів відносяться:

A сахароза і трегалоза;

B сахароза і лактоза;

C лактоза і трегалоза;

D сахароза і мальтоза.

Тестові завдання

4. Трегалозу називають:

A тростниковий цукор; **B** відновлюючий цукор;

C грибний цукор; **D** солодовий цукор.

5. За характером зв'язку дисахариди розділяються на:

A глікозид-глікозиди та глікозид-глікози;

B диглікозиди та диглікози;

C β-глікозиди та α-глікозиди;

D β-глікози та α-глікози.

6. Молочним цукром називають:

A лактозу; **B** сахарозу;

C трегалозу; **D** целобіозу.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. У реакцію “срібного дзеркала” не вступає:

A мальтоза; **B** целобіоза;

C лактоза; **D** трегалоза.

8. При гідролізі сахарози може спостерігатись:

A інверсія;

B відновлення;

C окиснення;

D таутомерія.

Тестові завдання

9. За допомогою якого реактива можна відрізнити відновлюючі цукри від невідновлюючих:

A натрій гідрокисд;

B купрум (II) гідрокисид;

C бромна вода;

D ферум (III) хлорид.

10. Дисахариди вступають у реакції за:

A карбонільною та карбоксильною групами;

B гідроксильною та карбонільною групами;

C гідроксильною та карбоксильною групами;

D гідроксильною та аміногрупами.

Тема 26.
Полісахариди

План

1. Теоретичні основи
2. Отримання. Номенклатура. Класифікація
3. Глюкани
4. Будова крохмалю: амілоза, амілопектин
5. Глікоген
6. Синтез і застосування крохмалю
7. Целюлоза: властивості, застосування
8. Віскоза. Натуральні та синтетичні волокна
9. Гексозани. Пектинові речовини
10. Хітин. Фруктозани. Інулін

План

11. Пентозани. Ксилан
12. Арабан. Геміцелюлози. Декстрани
13. Полісахариди клітинних бактерій. Мурамід
14. Полісахариди сполучних тканин
15. Гіалуронова кислота
16. Гепаргин. Арар-арар
17. Тестові завдання
18. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О. І., Чигвінцева О. П. (2010). Органічна хімія. Дніпропетровськ: Федорченко А.А. С. 40-52.

2. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. (2009). Органічна хімія. Львів: Центр Європи. С. 203-228.

3. Кононський О. І. (2003). Органічна хімія. Київ: Дакор. С. 84-99.

4. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. (2002). Органічна хімія. Київ: Ірпінь. С. 133-145.

5. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. (2003). Органічна хімія та основи статичної біохімії. Д.: Вид-во Дн-ського ун-ту. С. 465-475.

Теоретичні основи

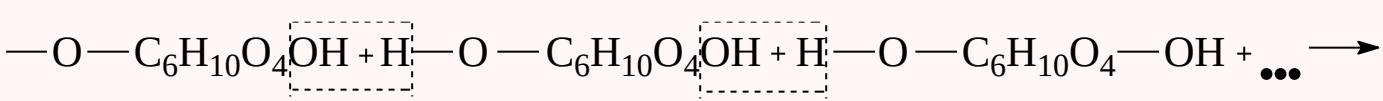
Полісахариди – складні вуглеводи, молекули яких мають більше 10 моносахаридних залишків, сполучених між собою О-глікозидними зв'язками і які утворюють лінійні або розгалужені ланцюги. Їх розділяють на ***гомополісахариди*** (грец. *homos* – рівний) і ***гетероліросахариди*** (грец. *heteros* – різний).

Гомополісахариди представлено ***пентозанами*** $(C_5H_8O_4)_n$ і ***гексозанами*** $(C_6H_{10}O_5)_n$. Останні включають такі життєво важливі поліглікозиди, як крохмаль, клітковину, глікоген, інулін, хітин, пектинові речовини тощо.

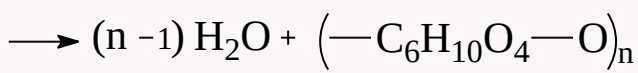
До складу молекул гетерополісахаридів, крім вуглеводної частини, входять невуглеводні компоненти (залишки спиртів, органічних і мінеральних кислот, амінів тощо). Вони поділяються на ***глікозаміноглікани*** і ***глікополісахариди***. Розрізняють ***кислі*** (хондроітинсульфатна кислота, гіалуронова кислота, гепарин, дерматан, кератан) і ***нейтральні*** (молекули, побудовані з залишків нейрамінової і сіалових кислот) глікозаміноглікани. Глікополісахариди об'єднують пектинові речовини, агарагар, геміцелюлозу, гуміарабік, декстрани, полісахаридні комплекси мікроорганізмів і деякі інші вуглеводи.

Отримання

Полісахариди – це природні високомолекулярні сполуки (біополімери), молекули яких складаються з великої кількості залишків молекул моносахаридів. Завдяки ферментним системам у рослинах відбувається біосинтез полісахариду з моносахаридів за схемою поліконденсації, часто за рахунок 1 → 4, 2 → 1, 1 → 6 або інших глікозидних зв'язків за схемою:

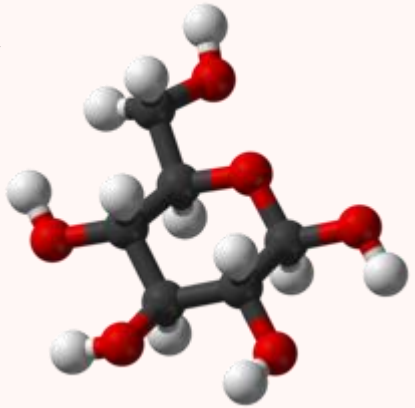


$$—O—C_6H_{10}O_4\boxed{OH} + \boxed{H}—O—C_6H_{10}O_4\boxed{OH} + \boxed{H}—O—C_6H_{10}O_4—OH + \ldots \longrightarrow$$



$$\longrightarrow (n-1)\,H_2O + \left(—C_6H_{10}O_4—O\right)_n$$

Полісахариди можуть з'єднуватися ковалентними зв'язками з природними полімерами іншого типу. Такі речовини називають вуглеводовмісними змішаними біополімерами. До них належить глікопротеїни, гліколіпіди тощо.



Номенклатура

Систематичної хімічної номенклатури полісахаридів поки що не існує. Свою назву багато полісахаридів дістали від джерела їх виділення або завдяки особливим властивостям. Наприклад, целюлоза (клітковина), крохмаль, амілоза, амілопектин, глікоген, інулін, пектин, хітин тощо. Так, інулін своєю назвою зобов'язаний рослині *Inula helenium L.* Деякі назви визначають цілі групи полісахаридів, наприклад геміцелюлози (полісахариди, що пов'язані з целюлозою у клітинних стінах рослин), мукополісахариди (полісахариди, що містять аміноцукри).

Запропоновано полісахариди називати, змінюючи суфікс ***–оз*** у назві моносахариду на ***–ан***. Наприклад, крохмаль, побудований із залишків D-глюкози, називають ***D-глюканом.*** Полісахарид, побудований виключно із залишків D-фруктози, називають ***D-фруктаном.*** Якщо полісахарид, побудований з кількох видів моносахаридів, наприклад інулін, у ланцюгу якого більше ланок належить D-фруктозі і значно меньше D-глюкозі, то його можна назвати ***D-глюко-D-фруктаном***.

М. К. Кочетков класифікує полісахариди за джерелом виділення на три групи: фітополісахариди, полісахариди – продукти життєдіяльності мікроорганізмів та зоополісахариди.

Класифікація

Глюкани: амілоза, амілопектин } крохмаль
глікоген
пуллулян
целюлоза
інші глюкани

Манани: манани
глюкоманани
галактоманани
глюкурономанани
галактоглюкоманани

Галактани: галактани
арабіногалактани
сульфовані галактани

Фруктани: фруктани
глюкофруктани

Ксилани: ксилани
арабіноксилани
глюкуроноксилани
арабіноглюкуроноксилани

Арабінани

Поліуроніди: галактоуронани – пектинові речовини манурониани – альгінова кислота

Хітін

Мукополісахариди

Класифікація

У свою чергу, кожна група полісахаридів поділяється за джерелами виділення і частково за хімічною будовою полімеру.

Більш зручна класифікація ґрунтується на хімічному складі та будові полісахаридів. Згідно з цією класифікацією полісахариди поділяються на групи, що характеризуються однаковим хімічним складом і будовою основного, нерозгалуженого, найдовшого ланцюга або його більшої частини. Кожна група, у свою чергу, має підгрупи, належність до яких визначається:

- характером зв'язку між залишками моносахаридів, які формують головну або найдовшу частину карбонового ланцюга;
- складом і будовою розгалуженої частини карбонового ланцюга або меншої частини головного карбонового ланцюга;
- наявністю специфічних функціональних угруповань або атомів.

Якщо макромолекулі великого ланцюга властивий некарбоновий характер (білковий, ліпідний тощо), відповідні сполуки виділяються в окремі групи. Ці групи характеризуються за домінуючою вуглеводневою або невуглеводневою частинами: глікопротеїни, гліколіпіди тощо.

Класифікація

Полісахариди – природні високомолекулярні речовини – це біологічні полімери – продукти поліконденсації моносахаридів або їх похідних.

Залишки моноз з'єднуються між собою глікозидо-глюкозними зв'язками. У полісахаридів рослинного походження це 1,4 або 1,6 – зв'язки, а в поліозах тваринного й мікробного походження зустрічаються також зв'язки 1,3 і 1,2.

Для поліоз відомі два ступені організації макромолекул: ***первинна структура*** – певна послідовність мономерних залишків і ***вторинна структура*** – вона визначається своєрідним розміщенням макромолекулярного ланцюга.

Поліози високої молекулярної маси називають несахароподібними полісахари-дами. Від олігосахаридів вони відрізняються тим, що не утворюють істинних розчинів; вони або нерозчинні у воді, як клітковина, або утворюють колоїдні розчини, подібні до крохмалю. Поліози – не кристалічні речовини, не солодкі на смак.

За біологічними функціями їх розподіляють на ***резервні***, ***структурні*** та ***поліози з різноманітними функціями***.

Класифікація

Резервні полісахариди – це запасні поживні речовини рослин і тварин, джерела енергії, необхідної для життєдіяльності організмів. Вони беруть участь у загальному обміні речовин. До них належать крохмаль, глікоген, інулін, геміцелюлоза та ін.

Структурні полісахариди в живих організмах виконують опорні функції, беруть участь у побудові стінок клітин рослин. До них належать клітковина, пектинові речовини, хітин та ін. ***Полісахариди з різноманітними функціями*** – це рослинні камеді, різні слизи, полісахариди грибів, бактерій та ін.

Кожен із полісахаридів має власні джерела знаходження у природі, способи одержання, фізичні і хімічні властивості, характерні біосинтез і біологічне значення.

За складом полісахариди поділяються на ***гомополісахариди*** і ***гетерополісахариди***.

Гомополісахариди складаються із залишків одного монополісахариду. Це пентозани (поліглікозиди пентоз) або гексозани (поліглікозиди гексоз). До цієї групи належать крохмаль, глікоген, клітковина та ін.

Гетерополісахариди складаються із залишків різних моносахаридів та їх похідних.

Глюкани. Крохмаль

Глюкани побудовані із залишків D-глюкози. Це крохмаль, целюлоза, глікоген. Це найбільш поширені гомополісахариди.

Крохмаль (від польськ. *krochmal*) – білий аморфний порошок, не розчиняється у холодній воді. Це один із найважливіших резервних полісахаридів – ***глюканів***. Він синтезується у клітинних організмах (хлоропластах і амінопластах) листків рослин внаслідок процесів фотосинтезу:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O$$

Крохмаль є запасна поживна речовина рослин. Він накопичується у вигляді зерен різних форм і діаметру (15 – 33 мкм), що характерні для кожного виду і навіть сорту рослин. Міститься у насінні, коренях, листі, бульбах рослин. Зокрема, вміст крохмалю в бульбах картоплі становить 12 – 24 %,; у зернах кукурудзи – 65 – 75 %, пшениці – 57 – 75 %, рису – 60 – 82 %. Шляхом гідролізу крохмалю можна одержати проміжні речовини – розчинний крохмаль, декстрини, мальтозу, глюкозу:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{nH_2O} (C_6H_{10}O_5)_x \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_4 \longrightarrow xC_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$$

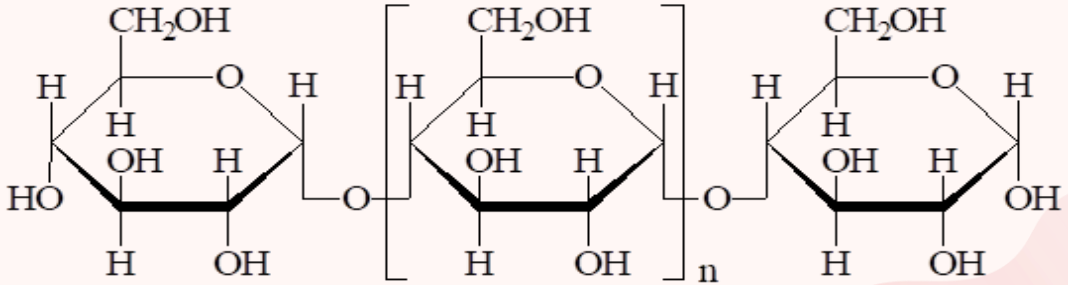
розчинний крохмаль — декстрини — мальтоза — α-D-глюкоза

Будова крохмалю. Амілоза

Крохмаль при розчиненні в гарячій воді утворює крохмальний клейстер, $[\alpha]_D^{20}$=180–210°. Характерною кольоровою реакцією на крохмаль є синє забарвлення розчином йоду з калій йодидом. Крохмаль складається з легкорозчинної в теплій воді ***амілози*** (~ 25%) та нерозчинного у воді (набухає) ***амілопектину*** **(~** 75 %).

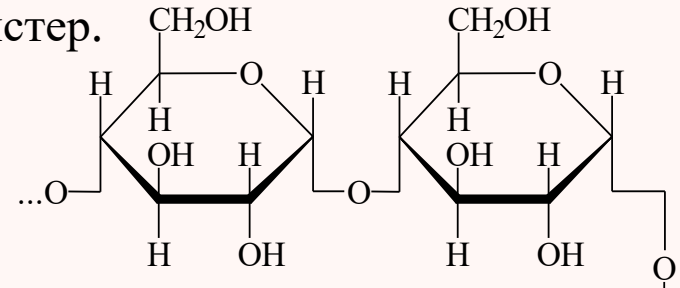
Амілоза має лінійну будову, середня молекулярна маса становить 40000–160000. У зерні кукурудзи вміст амілози може досягати у складі крохмалю 82%, яблук – близько 100%. В амілозі D-глюкопіранозні залишки (200–1000) сполучені α-1,4-зв'язками і дисахаридним фрагментом є мальтоза. Для молекули амілози встановлена вторинна спіралеподібна структура. Кожний виток спіралі включає 6 залишків моноз. Всередині витка утворюється канал, в який можуть вкорінюватися сторонні молекули, утворюючи сполуки включення – ***клатрати***. Клатрати із амілозою застосовуються для розділення вуглеводнів, спиртів і т. ін.

амілоза

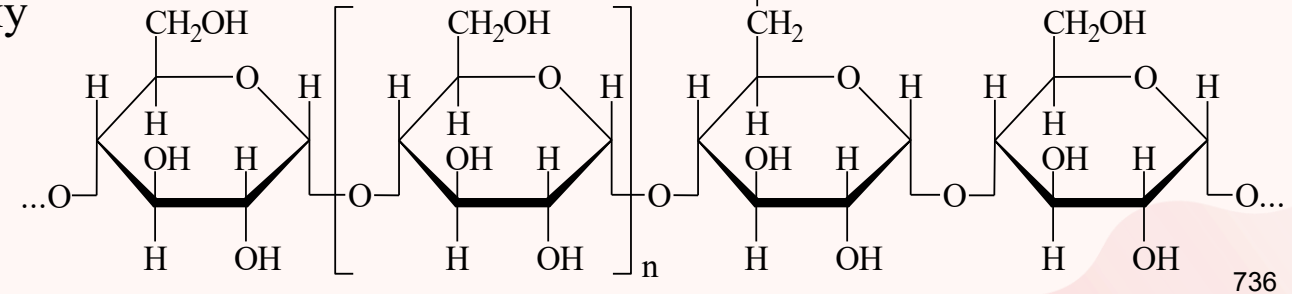


Амілопектин

Амілопектин. Амілопектин, на відміну від амілози, має дуже розгалужений ланцюг із 300 – 6000 залишків глюкози, сполучених α-1,4 – зв'язками. Окремі ланцюги з'єднані між собою α-1,6 – зв'язками. Останнім часом у молекулі амілопектину виявлені і α-1,3 – зв'язки (0,5–1%). Молекулярна маса амілопектину становить від 100000 до 1 000000. Амілопектин з йодом дає комплекс, забарвлений у червоно-фіолетовий колір, у гарячій воді набухає, утворюючи клейстер.



фрагмент амілопектину



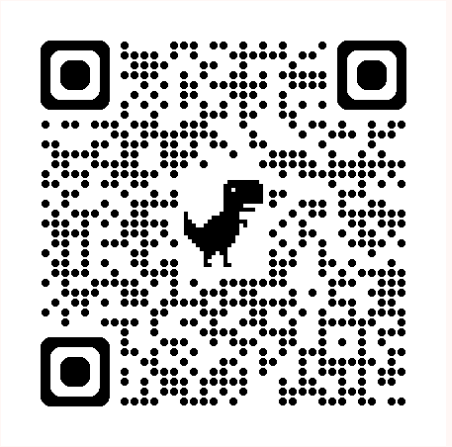
Застосування крохмалю

Крохмаль – цінний харчовий продукт для людини і тварин. Він широко застосовується у виробництві кондитерських та кулінарних виробів, у медицині для виготовлення мастил, паст, таблеток, капсул для лікарських препаратів, для шліхтування (заповнення пор) тканини та паперу, для добування вітамінів, антибіотиків тощо. Ферменти солоду перетворюють крохмаль у мальтозу, а ферменти дріжджів – у глюкозу.

На відміну від крохмалю, декстрини мають значно коротші ланцюги молекул, вони є відновники і краще розчиняються у воді. Лискучу кірку хліба, поверхню накрохмаленої білизни (після прасування) створюють декстрини. Процес випікання хліба є декстринізацією крохмалю.

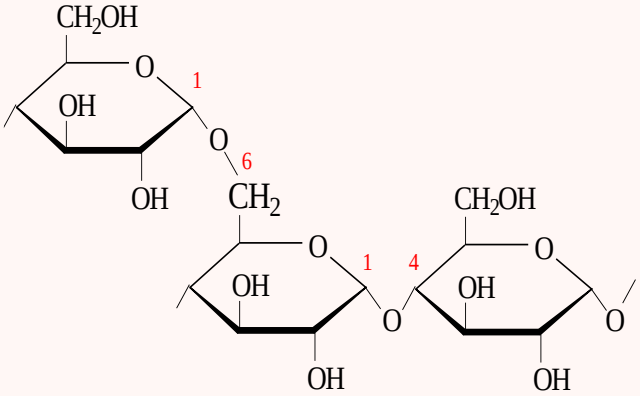
Глікоген

Глікоген (тваринний крохмаль) $(C_6H_{10}O_5)_n$ – резервний полісахарид тваринного організму, є джерелом хімічної енергії для більшості процесів, що відбуваються в органах, тканинах і клітинах. За своєю хімічною природою глікоген – розгалужений полісахарид, молекули якого побудовано із залишків α-D-глюкопіранози, що з'єднана в прямі та розгалужені ланцюги за типом 1 → 4 і 1 → 6. Одне таке розгалуження припадає на 10-14 моносахаридних залишків.



Глікоген – білий аморфний порошок, добре розчиняється у воді (утворює колоїдний розчин), розчини глікогену оптично активні – $[\alpha]_D^{20} = +196°$. З розчином йоду в калій йодиді глікоген дає кольорову реакцію, забарвлення якої залежить від ступеня гідролізу (від червоно-фіолетового до червоно-коричневого). Молекула глікогену складається у середньому із 2400 – 300000 залишків глюкози. Молекулярна маса – від 400 тис. до 50 млн.

Глікоген



Глікоген близький за структурою до амілопектину, але значно більше розгалужений. Між точками розгалуження міститься не 20–25 глюкозних залишків, як у амілопектині, а 10–12, іноді навіть 6. Число моноз у макромолекулі дорівнює 6000–24000, а молекулярна маса досягає 1 – 4 млн. Глікоген – резервний полісахарид, джерело енергії для м'язової або розумової роботи. Ці процеси супроводжуються розщепленням глікогену на глюкозу – ***глікогеноліз***. Глікоген – енергетичний полісахарид. Найбільший його вміст у клітинах печінки (0,2-2 % загальної сухої маси), скелетних м'язах (0,2 – 2 %). Іноді глікоген зустрічається в грибах і дріжджах.

В організмі тварин глікоген синтезується із глюкози і відкладається в печінці (10 – 20 %) і у м'язах (2–4 %). Але його кількість у тканинах обмежена. Якщо його запас перевищує 50 – 60 г на 1 кг маси організму, із глюкози починається синтез не глікогену, а жирів, що викликає ожиріння.

Целюлоза

Целюлоза або клітковина (від латин. *cellula* – клітина) $(C_6H_{10}O_5)_n$ або $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ – білий матеріал, що має вигляд волокнистої маси довжиною окремих волокон до 250 мм, не розчиняється у воді та органічних розчинниках, розчинний у водних розчинах комплексних солей деяких полівалентних металів [Cu(II), Co(II), Cd] з амоніаком або амінами.

Макромолекула клітковини – довгі лінійні нерозгалужені ланцюги, що побудовані з залишків β-D-(+) – глюкози, з'єднаних між собою 1,4-β – глікозидними зв'язками. Загальна кількість β-D – глюкозних залишків у молекулі полісахариду в середньому досягає 6000 – 12000 одиниць, що відповідає молекулярній масі 10 – 20 млн.

Клітковина – основна складова стінок рослинних клітин. Це важлива сировина в текстильній та целюлозно-паперовій промисловості. У рослинах вона виконує опорні функції і відзначається великою механічною міцністю. Бавовна (очищена вата), фільтрувальний папір – зразки майже чистої клітковини.

Целюлоза

Крім целюлози, до складу стінок клітин деревини входять ***геміцелюлоза*** (17–20 %) і ***лігнін*** (від латин. *lignum* – дерево) – інкрустуюча речовина рослин, тобто механічно з'єднана з клітковиною. Деревина містить від 50 до 70 % целюлози.

Клітковина може ферментативно (під дією мікробних ферментів целюлози і целобіози) або під дією мінеральних кислот (HCl, H_2SO_4) гідролізуватися з утворенням β-D-(+) – глюкози:

$$\underset{\text{клітковина}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{амілоїд}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \longrightarrow \underset{\text{целобіоза}}{m(C_{12}H_{22}O_5)_x} \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Із гідралізату випарюванням і кристалізацією виділяють глюкозу (30 % маси абсолютно сухої сировини). Із продуктів гідролізату шляхом спиртового бродіння одержують етанол (з 1т сировини – близько 180 л спирту), мікробіологічним синтезом – білково-вітамінні концентрати (з 1т – 250 кг), дегідратацією – фурфурол (6 – 15 % загальної маси), гідрогенізацією – багатоатомні спирти (з 1 т – близько 500 кг), переважно сорбіт (40 %), ксиліт (25 %) тощо.

Властивості целюлози

β-Конфігурація аномерного атома Карбону обумовлює лінійну будову молекули целюлози, яка має вигляд нитки, гвинтоподібно закрученої навколо своєї осі, що викликає виникнення водневих зв'язків всередині молекули. Окремі нитки сполучаються міжмолекулярними водневими зв'язками в пучки – волоконця, що забезпечує механічну міцність, нерозчинність у воді і хімічну інертність целюлози. Целюлоза легко взаємодіє з нітратною кислотою, утворюючи суміш моно-, ди- і тринітратів целюлози:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2nHONO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{} [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n,$$

динітроклітковина

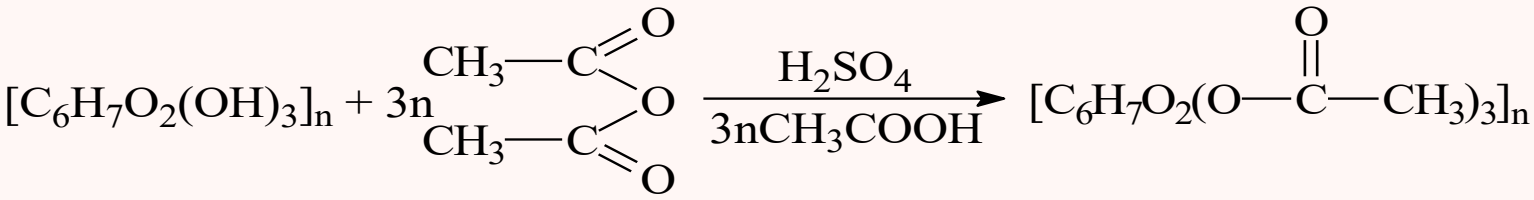
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 \xrightarrow[-3nH_2O]{} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n,$$

тринітроклітковина

Суміш моно- і динітрату целюлози називають ***колоксиліном***. Його розчин у спирті та етері – колодій – застосовують у медицині для закріплення пов'язок. Із колоксиліну виготовляють нітролаки, а в суміші з камфорою (1:3) він утворює целулоїд. Тринітрат целюлози – $[C_6H_7O_2(O\text{-}NO_2)_3]_n$ – ***піроксилін*** – використовується для виготовлення бездимного пороху.

Застосування целюлози

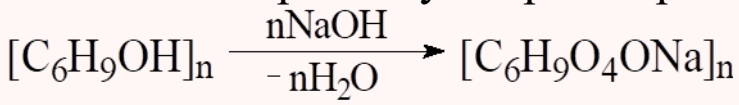
З оцтовим ангідридом целюлоза утворює триацетат целюлози, який гідролізом перетворюється у діацетат і використовується для виготовлення штучного ацетатного шовку. Ацетат целюлози одержують дією на клітковину оцтового ангідриду в присутності каталізатора (H_2SO_4):



клітковина оцтовий ангрідрид триацетат целюлози

Триацетат целюлози застосовують у виробництві негорючих рентгенівських і кіноплівок, лаків, пластмас тощо.

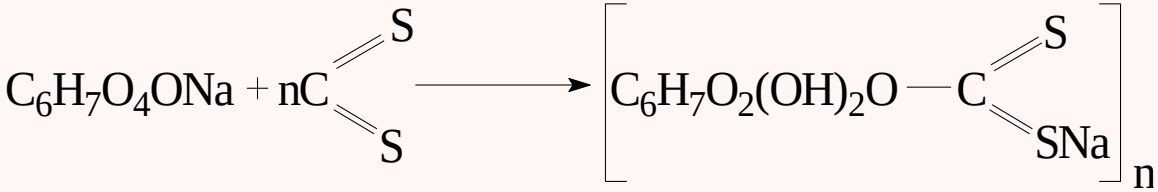
Для того щоб отримати віскозний шовк, який має велике практичне значення, клітковину перетворюють за допомогою розчину натрій гідроксиду в алкалілцелюлозу:



Цей процес називається ***мерсеризацією.***

Застосування целюлози

Лужна клітковина із сірковуглецем утворює ксантогенат целюлози – кислий естер целюлози та дитіовугільної кислоти:



ксантогенат целюлози

У розбавленому розчині лугу ксантогенат целюлози утворює в'язкий розчин – ***віскозу*** (від лат. *vicosus* – в'язкий). У процесі дозрівання віскоза змінює свої фізичні властивості, зменшує молекулярну масу.

Віскозу продавлюють через фільєри в розчин розбавленої сульфатної кислоти, де утворюється регенерована целюлоза у вигляді волоконець – віскозний шовк. Після продавлювання через вузькі щілини віскози, пластифікованої гліцерином, утворюється прозора плівка – ***целофан***.

Застосування целюлози

Розчин целюлози в реактиві Швейцера використовують для добування мідно-амоніачного волокна.

Залежно від сировини, що застосовується для виробництва, волокна поділяються на ***натуральні (природні)*** і ***хімічні***.

До натуральних належать шовк, бавовна, вовна, льон і т. ін.

Хімічні волокна діляться на дві групи: ***штучні*** (їх одержують із природних матеріалів) і ***синтетичні*** (виготовлені із синтетичних полімерів).

До штучних належать ацетати, віскозне, мідно-амоніачне волокно тощо.

Відомо декілька видів синтетичних волокон:

- полівінілові волокна: нітрон (поліакрилонітрил), хлорин (хлорований поліхлорвініл), вінол (полівініловий спирт) тощо;
- поліамідні волокна – найлон, капрон, енант тощо;
- поліестерні волокна – лавсан та ін.

Гексозани. Пектинові речовини

Добре розповсюдженими поліозами серед групи гексозанів є манан та галактан.

Манан – полімер D-манопіраноз, які з'єднані β-1,4 – зв'язками. Манани містяться у деревині хвойних порід (8–12%), у шкаралупі земляного горіха (до 65%), у хлібопекарських дріжджах (близько 2%).

Галактан полімер D-галактопіранози з β-1,4 – зв'язками. Галактан – основний компонент слизів, гуми, агар-агару та ін. Він входить до складу пектинових речовин.

Пектинові речовини. В їх основі лежить пектова – полігалактуронова кислота, яка побудована із залишків D-галактуронової кислоти з α-1,4 – зв'язками.

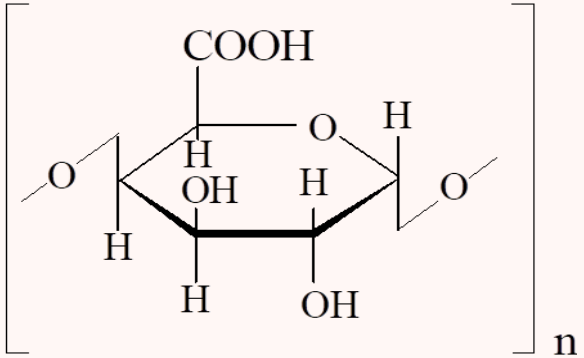
Пектинові речовини містяться в соках ягід, плодів, корнеплодів, водоростей. У процесі дозрівання фруктів утворюється метиловий естер пектової кислоти, який становить основу пектину. Для пектину характерне гелеутворення за наявності кислот (pH = 3,1–3,5) та цукру (65–70%), що використовується в харчовій промисловості (желе, мармелади, креми). Пектинові речовини яблук затримують розвиток авітамінозу, перешкоджають деяким хронічним отруєнням.

Хітин

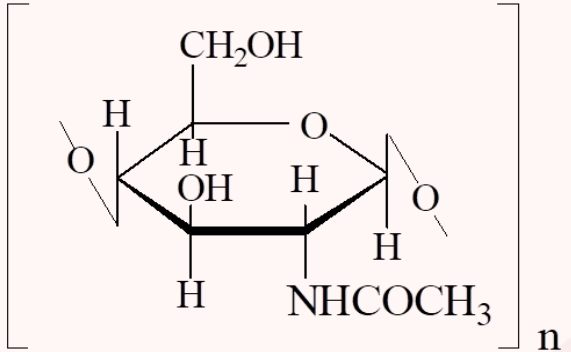
Пектинові речовини подорожника лікують хворих на виразку (язву) шлунку. Вони становлять основу лікарського препарату «плантаглюциду», який одержують із подорожника.

Хітин – полімер N-ацетил-D-глюкозаміну з β-1,4 – зв'язками. Хітин поширений у природі, він є опорним компонентом клітинної стінки більшості грибів і деяких водоростей, зовнішньої оболонки членистоногих і хробаків, деяких органів молюсків.

Хітин – другий після целюлози за поширенням біополімер. Біологічне розщеплення хітину відбувається за допомогою ферменту хітинази, який виділяється багатьма бактеріями. Ферментативне розкладання хітину приводить до утворення гумінових кислот та амоніаку.



пектова кислота



хітин

Фруктозани. Інулін

Поліконденсацією фруктози утворюються ***фруктозани***. До них належать інулін, аспарагозин (у спаржі), грамінін (у житі), синістрин (у морській цибулі) та ін. Із фруктозанів найбільш поширений інулін.

Інулін (від лат. *inula* – оман) $(C_6H_{10}O_5)_n$ – резервний полісахарид, який відкладається в бульбах складно-цвітих, фіалкових, дзвоникових, лобелієвих і лілійних. Високий вміст інуліну мають бульби топінамбура (земляної груші) і жоржин (близько 40-80 % загальної сухої маси). Молекула інуліну на 94-97 % складається із залишків фруктози і на 3-6 % – глюкози.

Макромолекули інуліну мають лінійну будову, де залишки β-D – фруктофуранози з'єднані між собою за типом 2 → 1. Аналогічно сахарозі молекула закінчується α-D-глюкопіранозним залишком. Молекулярна маса інуліну не перевищує 6000.

Інулін – білий аморфний гігроскопічний порошок, утворює колоїдний розчин, оптично активний $-[\alpha]_D^{20}$ = -34-40°. Одержують із сировини екстракцією гарячою водою. Використовують для одержання фруктози і як замінник глюкози для хворих на діабет.

Пентозани. Ксилан. Арабан

Пентозани утворюються поліконденсацією пентоз. Вони дуже поширені в рослинах. Пентозани містяться у деревині (27%), у різнотравному сіні (близько 15%), багато їх у соломі злаків, оболонці насіння, соняшниковому лушпинні і т. ін. Пентозани використовують для добування фурфуролу. Найбільш поширені серед пентозанів ***ксилан*** та ***арабан.***

Ксилан – полімер D-ксилози, в окремих рослинах його вміст досягає до 37%. У полімері основними є 1,4 – зв'язки ксилопіранози, розгалужені частини ланцюга з'єднані β-1,3 – зв'язками. У процесі окиснення ксилану нітратною кислотою із ксилози утворюється триоксиглутарова кислота, яка в харчовій промисловості замінює винну та цитринову кислоти.

Арабан побудований із L – арабофуранозних залишків, сполучених α – 1,5 і α – 1,3-зв'язками. Він входить до складу деревини та пектинових речовин. У деревині сосни його вміст становить 4,15 %, у деревині берези – 7,11 %. Арабан міститься також у багатьох камедях, наприклад у гуміарабіку, у соку акації, плодах багатьох рослин.

Геміцелюлози. Декстрани

Геміцелюлози побудовані з різних моноз – пентоз, гексоз (манози, галактози, глюкози). Це су путники целюлози, які відрізняються від неї тим, що розчиняються в розбавлених лугах, а кислоти викликають їх гідроліз. Зв'язки між залишками моноз можуть бути 1,4, 1,2, 1,6 – особливо в макромолекулах розгалуженої будови. У рослинах вони одночасно виконують структурні й резервні функції.

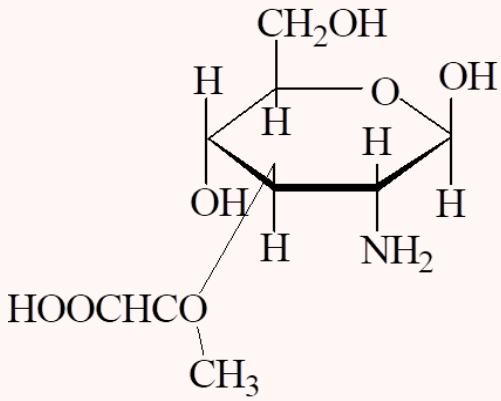
Декстрани – полісахариди бактеріального походження. У промисловості їх отримують за допомогою мікроорганізмів, які розвиваються на розчинах сахарози. Вони побудовані із залишків α-D–глюкопіраноз. Макромолекули їх сильно розгалужені, ланцюги їх зшиті поперечними зв'язками. Головним типом зв'язків є α-1,6, а в місцях розгалуження α-1,4, α-1,3 і α-1,2 – зв'язки.

Декстрани використовуються як замінники кров'яної плазми, для виготовлення молекулярних сит – сефадексів. Гранули сефадексу набрякають у воді, утворюючи гель. У разі фільтрування через такий гель крупні молекули не проходять у пори сефадексу і вимиваються розчинником. Дрібні молекули не лише проходять у пори, але і затримуються в них.

Полісахариди клітинних бактерій. Мурамін

До полісахаридів клітинних бактерій належить ***мурамін*** (від лат. *murus* – стінка). Він допомагає бактеріям вижити в суворих умовах існування.

Молекули мураміну побудовані із N-ацетилглюкозаміну та мурамової кислоти, зв'язки – β-1,4. Мурамова кислота – D-глюкозамін, сполучений етерним зв'язком біля С-3 із залишком молочної кислоти.



мурамова кислота

Мурамін за структурною організацією (нерозгалужений ланцюг β-1,4-поліглюкопіранозного скелету) і призначенням схожий до хітину і целюлози.

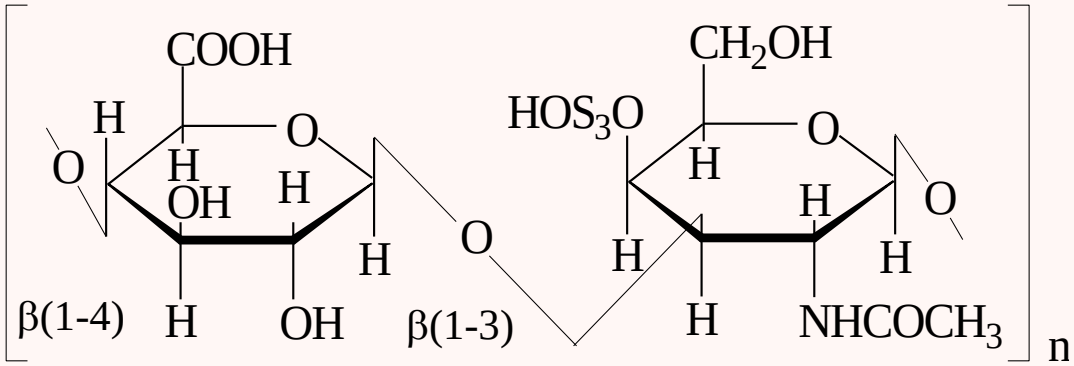
В бактеріях мурамін виконує опорно-механічну функцію. Полісахаридний ланцюг мураміну є субстрат ферменту лізоциму з антибактеріальними властивостями. Він розщеплює глікозидо-глюкозний зв'язок і руйнує стінки бактерій.

Полісахариди сполучних тканин

Усі полісахариди сполучних тканин зумовлюють міцність і пружність органів, еластичність їх сполучення, стійкість проти інфекції. Найбільш відомі полісахариди сполучних тканин – це хондроїтинсульфати, гіалуронові кислоти.

Хондроїтинсульфати – полімери D-глюкуронової кислоти, N-ацетил-D-галактозаміну, які є естерами сульфатної кислоти (С-6 або С-4). Тому розрізняють хондроїтин-6-сульфат та хондроїтин-4-сульфат.

Хондроїтинсульфати містяться в шкірі, хрящах, сухожиллях. Молекулярна маса їх 10 000–60 000.

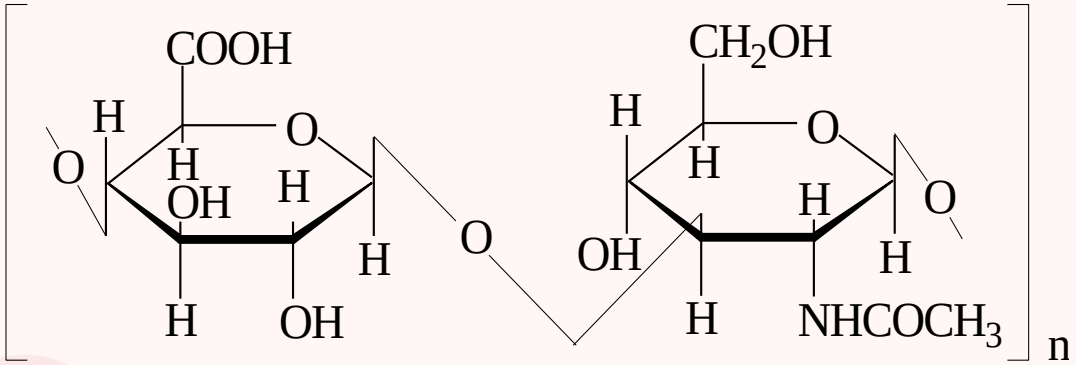


хондроїтин-4-сульфат

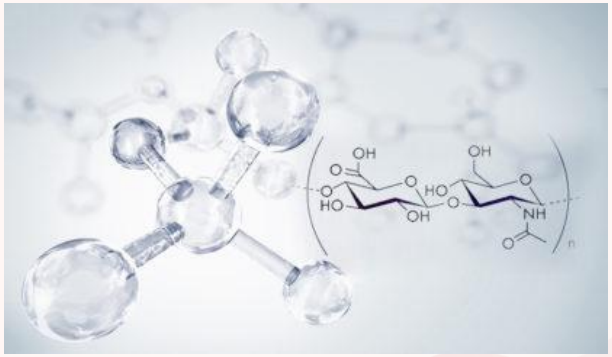
Гіалуронова кислота

У хрящах, пуповині, скловидному тілі ока, у рідині суглобів міститься ***гіалуронова кислота*** – полімер N-ацетил-D-глюкозаміну і D-глюкуронової кислоти.

Зв'язок β-1,3. Молекулярна маса її 2 – $7 \cdot 10^6$. Вона утворює надзвичайно в'язкі розчини. З цим пов'язана її бар'єрна функція проти хвороботворних бактерій.



гіалуронова кислота



Гепаргин. Арар-арар

Гепарин (від лат. *hepar* – печінка) – гетерополімер, до складу якого входять різні уронові кислоти (D-глюкуронова та L-ідуронова), залишки вільного або ацильованого (оцтовою або сульфатною кислотами) D-глюкозаміну.

У значних кількостях міститься в печінці, лімфі, крові, легенях, серці, мускулах. Навіть незначна його кількість затримує зсідання крові, тобто це сильний природний антикоагулянт. Крім того, він бере участь у регулюванні утворення червоних кров'яних тілець.

Структурними компонентами ***агар-агару*** є галактуронова кислота, естери сульфатної кислоти і моносахаридів та ін. Агар-агар міститься в червоних морських водоростях. У разі охолодження водні розчини агар-агару утворюють тверді драглі. Агар-агар використовують для виготовлення желе, пастили, мармеладів, джемів та як живильне середовище в бактеріальних препаратах.

Тестові завдання

1. Полісахариди поділяють на:

A прості та складні; **B** синтетичні та природні;

C гомогенні та гетерогенні; **D** відновлюючі і не відновлюючі.

2. Глюкани побудовані із залишків:

A D-глюкози; **B** D-галактози;

C L-глюкози; **D** L-галактози.

3. Сполуки високої молекулярної маси називають несахароподібними полісахаридами, або:

A поліозами; **B** глюканами;

C фруктанами; **D** мукополісахаридами.

Тестові завдання

4. Крохмаль побудований із залишків:

A α-фруктози; **B** α-глюкози;

C β-глюкози; **D** глюкози і фруктози.

5. Інулін складається із залишків:

A α-глюкози; **B** галактози;

C фруктози; **D** манози.

6. Волокна поділяються на:

A натуральні і хімічні; **B** природні і синтетичні;

C штучні і хімічні; **D** прості і складні.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. **Формула піроксиліну:**

A $[C_6H_7O_2(O\text{-}NO_3)_3]_n$;

B $[C_6H_6O_2(O\text{-}NO_2)_3]_n$;

C $[C_6H_7O_2(O\text{-}NO_2)_3]_n$;

D $[C_6H_7O_2(O\text{-}NO_2)_2]_n$.

8. **Ксантогенат целюлози або віскоза утворюється при взаємодії:**

A клітковини, натрій гідроксиду і сірковуглецю;

B клітковини, натрій гідроксиду і сірководню;

C клітковини, сульфатної кислоти і сірковуглецю;

D клітковини, натрій гідроксиду та сульфур (VI) оксиду.

Тестові завдання

9. На відміну від крохмалю, целюлоза може вступати у взаємодію з:

A оцтовою кислотою та водою;

B натрій карбонатом та нітратною кислотою;

C сульфатною кислотою та спиртовим розчином йоду;

D нітратною та оцтовою кислотами.

10. Крохмаль утворюється в клітинах рослин в результаті процесу:

A декарбоксилювання;

B фотосинтеза;

C полімерізації;

D поліконденсації.

Зміст

Вступ 3

Тема 1. Теорія хімічної будови органічних речовин О.М. Бутлерова 4

Тема 2. Сучасні уявлення про хімічні зв'язки та механізми 40

Тема 3. Алкани 66

Тема 4. Алкени 101

Тема 5. Алкадієни 121

Тема 6. Алкіни 150

Тема 7. Галогенопохідні вуглеводнів 173

Тема 8. Одноатомні насичені спирти 209

Тема 9. Дво-, три- та батоатомні спирти 231

Тема 10. Ненасичені одноатомні спирти 266

Тема 11. Альдегіди і кетони 286

Тема 12. Одноосновні насичені карбонові кислоти 320

Тема 13. Галогенозаміщені карбонові кислоти 361

Зміст

Тема 14. Дикарбонові кислоти 380
Тема 15. Ненасичені карбонові кислоти 395
Тема 16. Гідроксикарбонові кислоти 416
Тема 17. Оксокарбонові кислоти 444
Тема 18. Прості ефіри. Етери 467
Тема 19. Складні ефіри. Естери 485
Тема 20. Жири 511
Тема 21. Аміни 550
Тема 22. Амінокислоти 575
Тема 23. Поліпептиди. Білки 609
Тема 24. Моносахариди 650
Тема 25. Олігосахариди 702
Тема 26. Полісахариди 723

Навчальне видання

Ольга ЧИГВІНЦЕВА
Ірина РУЛА
Юлія БОЙКО

Органічна хімія. Ациклічні сполуки.
Частина ІІІ: навчальний посібник

Друкується за авторською редакцією
Комп’ютерний набір і верстка Ольга Чигвінцева

Підписано до друку 27.02.2025 р.
Фомат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Обл. вид. арк. 10,7 . Ум. друк. арк. 11,5.