

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
Полтавський державний медичний університет
Кафедра хімії

ІВАЩЕНКО О., КОПАНЦЕВА Л.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

**для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
ОПІ «Фармація»**

Полтава – 2023

УДК 547(075.8)

I-24

*Рекомендовано до видання Вченою радою
Полтавського державного медичного університету
(протокол №9 від 21 червня 2023 р.)*

Автори:

Олена ІВАЩЕНКО – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;

Лариса КОПАНЦЕВА – старший викладач, завуч кафедри хімії Полтавського державного медичного університету.

Рецензенти:

Тамара САХНО – доктор хімічних наук, професор кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного університету;

Надія ШИЯН – доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка;

Олександр ОМЕЛЬЧЕНКО – кандидат медичних наук, доцент кафедри біологічної та біоорганічної хімії Полтавського державного медичного університету.

Іващенко О.

I-24 Органічна хімія : навч. посіб. [для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП «Фармація»] / Автори: Іващенко О., Копанцева Л. – Полтава : ПДМУ, 2023. – 192 с.

Навчальний посібник призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 226 «Фармація, промислова фармація». У навчальному посібнику викладений матеріал з найважливіших класів органічних сполук за функціональним принципом. Закономірності органічної хімії розглядаються переважно на речовинах, що мають біологічне значення та на лікарських засобах.

УДК 547(075.8)

© ПДМУ, 2023

© Іващенко О., Копанцева Л., 2023

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник з обов'язкової навчальної дисципліни «**Органічна хімія**» для студентів спеціальності «Фармація, промислова Фармація» являє собою адаптовану до потреб медицини класичну модель хімічного курсу органічної хімії.

Беручи до уваги те, що викладання даної дисципліни здійснюється на першому курсі бакалаврського рівня вищої освіти медичних інститутів, посібник містить теоретичні основи будови та реакційної здатності органічних сполук.

Кінцевою метою вивчення навчальної дисципліни «Органічна хімія» в медичних інститутах складається з формування знань закономірностей хімічної поведінки основних класів природних органічних сполук у взаємозв'язку з їх будовою для використання цих знань у якості основи при вивченні процесів, що протікають у організмі людини. Органічна хімія покликана озброїти майбутніх фармацевтів знаннями молекулярних основ процесів життєдіяльності, напрацювати в них логічно хімічного мислення та вміння орієнтуватися у класифікації, будові та властивостей органічних сполук, що складають лікарські препарати.

Посібник має систематично викладений матеріал на базі основних теоретичних уявлень про електронну та просторову будову органічних сполук, механізми їх перетворення. Значну увагу приділено взаємозв'язку між хімічною будовою сполуки, її біологічним значення та дією лікарських засобів на організм людини.

Особлива увага приділена систематичному викладу закономірностей хімічних властивостей органічних сполук та взаємозв'язку їх будови і формування на цій основі творчого хімічного мислення, необхідного для успішного освоєння профільних дисциплін, а також для практичної діяльності. Головна задача органічної хімії як фундаментальної дисципліни – забезпечити науковий підхід до вирішення таких проблем, як

фармацевтичний, фітохімічний та хіміко-токсикологічний аналіз, а також синтез, оцінка якості та технологія виготовлення лікарських препаратів і умов їх зберігання.

Основними завданнями опорного конспекту є:

– навчити здобувача вищої освіти загальним принципам оцінки хімічних властивостей органічних сполук;

– дати знання про будову речовин, які складають класи органічних сполук (білки, вуглеводи, нуклеїнові кислоти, ліпіди, вітаміни, ферменти, гормони) на основі знань про класи сполук;

– навчити студентів лабораторно досліджувати та виявляти певні класи органічних сполук за властивостями їх функціональних груп;

– проводити якісні і кількісні реакції та оцінити показники при лабораторному органічному дослідженні.

Тема 1. ВСТУП В ОРГАНІЧНУ ХІМІЮ

Органічна хімія – наука, яка вивчає сполуки Карбону з іншими елементами таблиці Д. І. Менделєєва (органічні сполуки), і закони, за якими ці сполуки утворюються та відбувається їх перетворення. Тому органічну хімію називають хімією сполук Карбону.

Органічну хімію вважають також наукою, яка вивчає сполуки Карбону з гідрогеном (вуглеводні) та їхні похідні (продукти, які утворюються при заміні атомів гідрогену іншими атомами або групами атомів) незалежно від того, утворилися вони у природі чи синтезовані штучно.

Історія органічної хімії тісно пов'язана з історією людського суспільства, з виникненням нових галузей промисловості.

Органічна хімія як наука виникла наприкінці XVIII на початку XIX ст., проте ознайомлення людини з органічними речовинами та застосування їх для практичних цілей почалося з глибокої давнини.

Ще стародавні народи використовували різні природні органічні речовини (наприклад, солодкий початок цукрової тростини), а також знали, що при бродінні виноградного соку цукор, який у ньому міститься, перетворюється на спирт; уміли готувати з виноградного соку вино, помітивши, що воно на повітрі скисає з утворенням оцту – розбавленого розчину оцтової кислоти. Єгиптяни та німці здавна вміли варити пиво, а з жиру – мило; використовуючи бродіння, слов'янські народи з меду готували хмільний напій. Єгиптяни та римляни фарбували бавовняні, шовкові та шерстяні тканини у синій колір за допомогою індиго, в яскраві відтінки червоного кольору за допомогою алізарину, який добували з коріння рослини марени. Фінікійці виділяли з дуже рідкісного виду молюсків барвник – античний пурпур. Стародавні народи добували олії, жири, крохмаль, цукор та багато інших речовин, які були необхідні для задоволення їхніх потреб. Таким чином, органічні речовини мали для людей тільки суто практичне значення.

Практичне значення органічних сполук дуже велике. В основному з них побудовано тіло всякої живої істоти, вони входять до складу їжі людини і кормів для тварин, одягу, взуття, будівельних матеріалів, палива, ґрунту й т.д.

Органічна хімія посідає вагоме місце в системі фармацевтичної освіти, оскільки понад 90% лікарських речовин є органічними сполуками. Синтез органічних речовин та їхні перетворення лежать в основі промисловості лікарських речовин, вітамінів, спирту, мила та ін. Органічна хімія для студентів фармацевтичних спеціальностей є основою освоєння таких навчальних дисциплін, як аналітична хімія, фізична та колоїдна хімії. Є базою для медико-біологічних наук, як

патологія, біохімія, фізіологія, фармакологія, тому є підґрунтям для профільних дисциплін – фармацевтична хімія, токсикологічна хімія, аптечна та заводська технологія ліків, фармакогнозія.

Природні органічні джерела бувають мінеральні, рослинні та тваринні. З них вичерпними джерелами, які не відновлюються, є вугілля, сланці, торф, нафта і газ, а невичерпними є рослинна і тваринна сировина.

Мінеральні та органічні речовини природа накопичувала протягом сотень тисяч і мільйонів років. Утворення вугілля, сланців, торфу, нафти та газів відбувається безперервно. Проте швидкість їх використання набагато випереджає швидкість утворення.

Основна ідея теорії хімічної будови органічних сполук була сформульована Олександром Бутлеровим у 1861 р. і стала загальною теорією органічної хімії.

Суть теорії:

1. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою відповідно до їх валентності. Карбон у молекулах органічних сполук завжди чотиривалентний.

2. Атоми Карбону можуть сполучатися один з одним, утворюючи відкриті та закриті ланцюги (лінійні та циклічні структури).

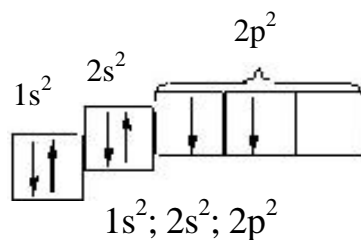
3. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою в певному порядку. Послідовність сполучення атомів у молекулі О. М. Бутлеров назвав *хімічною будовою* або *структурою молекули*.

4. Властивості молекул органічних речовин залежать не тільки від якісного і кількісного складу, але й від хімічної будови. Сполуки, що мають однаковий кількісний та якісний склад, але різну хімічну будову, називаються *ізомерами*. Наприклад, дві різні речовини – етанол $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ і диметиловий ефір $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ – мають одну і ту саму молекулярну формулу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, але різну хімічну будову. Це зумовлює їх різні властивості.

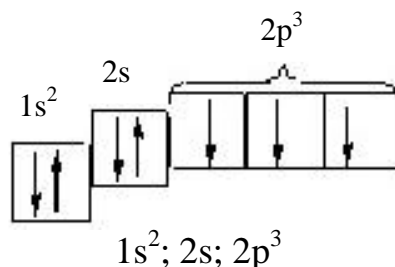
5. Знаючи властивості органічних речовин, можна встановити їх хімічну будову.

6. Зміна хімічної активності атомів зумовлюється взаємним впливом безпосередньо сполучених (сусідніх) атомів, а також взаємним впливом атомів через інші атоми (посередній вплив).

Карбон знаходиться у II періоді періодичної таблиці елементів Д. І. Менделєєва. Його порядковий номер 6. Отже, атом Карбону має шість електронів, які розміщуються на двох електронних шарах. У так званому основному стані атома Карбону ці електрони перебувають на таких АО:



Як видно з електронної схеми, у такому стані Карбон має тільки два неспарених електрони. Тому в хімічних сполуках він мав би бути двовалентним елементом, оскільки валентність визначається кількістю неспарених електронів у атомі даного елемента. Проте в численних сполуках Карбон майже завжди чотиривалентний. У квантовій механіці його чотиривалентність пояснюють тим, що при утворенні хімічних зв'язків Карбон переходить у збуджений стан, тобто в такий, коли один електрон з 2s-підрівня (із затратою енергії) переходить на вакантну 2p-орбіталь. У збудженому стані електрони атома Карбону знаходяться на таких АО:



У такому стані Карбон має уже чотири неспарених електрони і його атоми можуть утворювати з іншими атомами чотири ковалентних зв'язки. З електронної будови Карбону в збудженому стані випливає, що атом Карбону повинен утворювати чотири ковалентних зв'язки за рахунок одного 2s-електрона і трьох 2p-електронів. На рисунку s-орбіталь зображують у вигляді сферичної поверхні (рис. 1, 2, а), а p-орбіталі – у вигляді об'ємних вісімок (рис. 2, б).

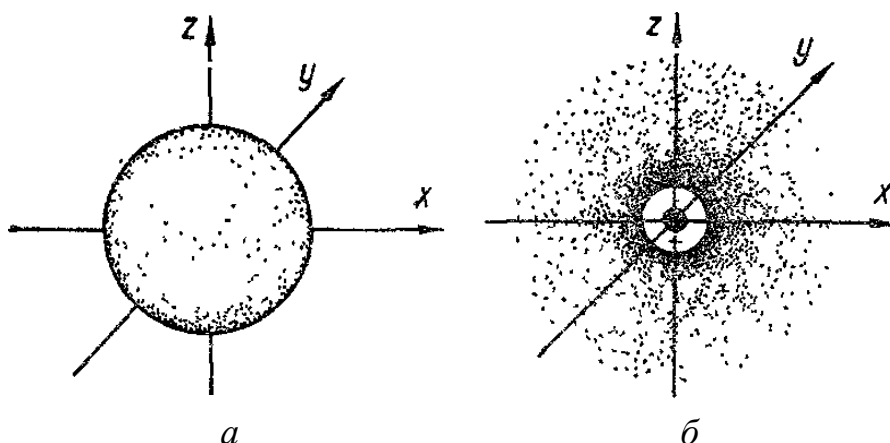


Рис. 1. Схема орбіталі 1s-електрона:

а – сферична форма 1s-орбіталі; б – зменшення електронної густини при збільшенні віддалі від ядра

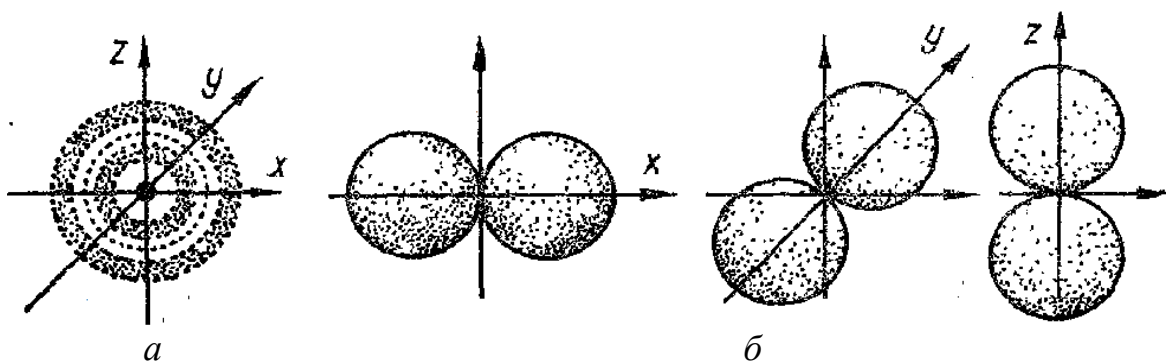


Рис. 2. Схеми орбіталей електронів:

a – орбіталь 2s-електрона; *б* – орбіталі 2p-електронів, які розміщені у трьох взаємно перпендикулярних напрямках ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)

p-Орбіталі атома Карбону орієнтовані в трьох взаємно перпендикулярних площинах (рис. 2, б). В електронних формулах їх позначають символами p_x , p_y , p_z . Орбіталі чотирьох неспарених електронів атома Карбону відрізняються між собою (одна сферична, а три – об’ємні вісімки, гантелеподібні). Це наводить на думку, що чотири зв’язки атома Карбону з чотирма іншими однаковими атомами, наприклад, з атомами Гідрогену в молекулі метану (CH_4), повинні бути нерівноцінними (один з них повинен відрізнятися від трьох інших), оскільки три p-орбіталі атома Карбону можуть легко перекриватись з 1s-орбітальями трьох атомів Гідрогену, перекриття ж 2s-орбіталі атома Карбону з 1s-орбітальною четвертого атома Гідрогену не може бути досить повним у зв’язку з просторовими умовами. У результаті цього мали б утворитися три міцні Карбон-Гідроген зв’язки і один неміцний. Згідно з квантовою теорією, така молекула утворитися не може. Доведено, що в симетрично побудованих молекулах типу CH_4 всі чотири зв’язки атома Карбону (всі його чотири валентності) рівноцінні і спрямовані до вершин правильного тетраедра. Рівноцінність зв’язків Карбону в квантовій механіці (Л. Полінг, 1931) пояснюють **гібридизацією валентних орбіталей** у його атомах у процесі переходу їх у збуджений стан і утворення ними хімічних зв’язків, тобто змішуванням цих орбіталей і вирівнюванням їх за формою.

Форма гібридизованих електронних орбіталей визначається тенденцією до максимального, «лобового» перекриття, що зумовлює більший виграш в енергії при утворенні σ -зв’язків, тобто більшу їх міцність. Зв’язки, в яких максимальне перекриття електронних хмар відбувається на лінії між центрами атомів, називаються **σ -зв’язками**. Відстань між ядрами сполучених атомів називається **між’ядерною відстанню** або **довжиною зв’язку**.

Під час гібридизації завжди відбувається зміна форми електронної орбіталі. При цьому гібридизована електронна орбіталь асиметрична: має більш витягнуту форму по один бік від ядра, ніж по

інший. Тому хімічні зв'язки, що утворюються з участю гібридизованих орбіталей, більш міцні, ніж зв'язки з чистих негібридизованих електронних орбіталей.

Карбон в органічних сполуках може знаходитись у трьох валентних станах, які характеризуються відповідно sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизацією його орбіталей.

sp^3 -Гібридизація. У результаті гібридизації одного $2s$ -електрона з трьома $2p$ -електронами Карбон у молекулах органічних речовин утворює чотири рівноцінні гібридизовані орбіталі (рис. 3), які називаються σ -орбіталями. Таке вирівнювання орбіталей називається sp^3 -гібридизацією. При sp^3 -гібридизації в лінійну комбінацію з атомною $2s$ -орбіталлю входить три атомні $2p$ -орбіталі. Гібридизована sp^3 -орбіталь має форму несиметричної об'ємної вісімки, витягнутої по один бік від ядра (рис. 4).

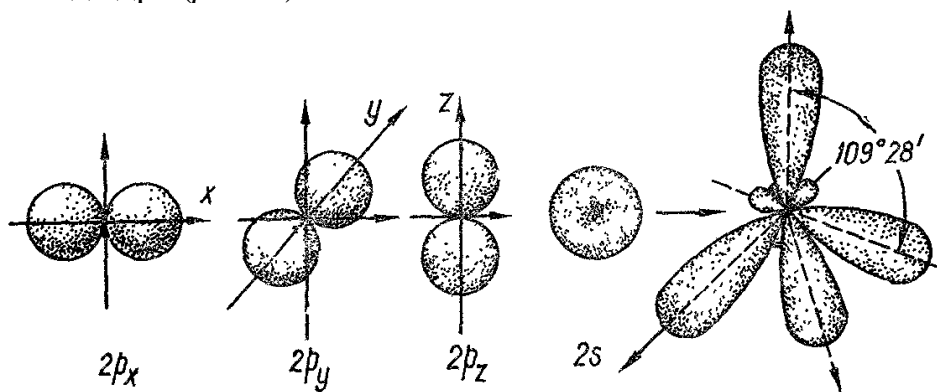


Рис. 3. Схема утворення чотирьох sp^3 -гібридизованих орбіталей Карбону

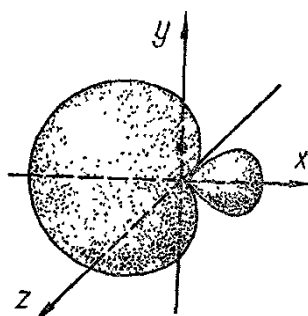


Рис. 4. Конфігурація гібридизованої sp^3 -орбіталі

Така гібридизована форма орбіталей сприяє більшому перекриванню з електронними орбіталями інших атомів, ніж перекривання «чистих» негібридизованих $2s$ - і $2p$ -орбіталей. Гібридизовані електронні орбіталі внаслідок відштовхування електронів розміщуються в просторі на максимальній віддалі одна від одної. Експериментально доведено, що чотири ковалентних зв'язки Карбону в молекулі метану напрямлені в просторі один відносно одного під кутом $109^\circ 28'$, тобто до вершин правильного тетраедра. Це

означає, що осі чотирьох sp^3 -гібризованих орбіталей Карбону також напрямлені в просторі до вершин правильного тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ одна відносно одної (рис. 5). sp^3 -Гібридизацію називають також **тетраедричною гібридизацією** або **першим валентним станом Карбону**.

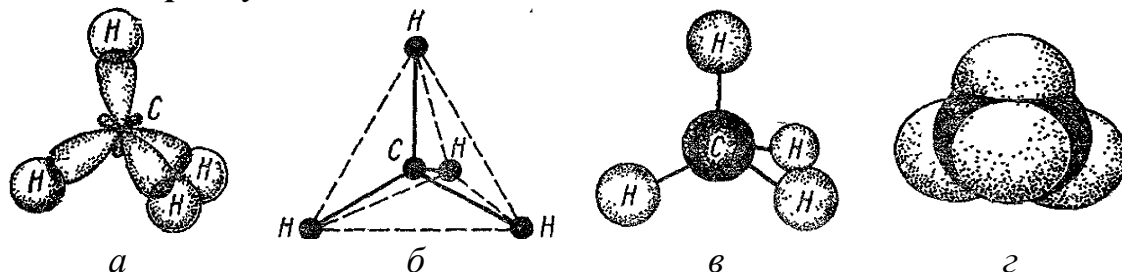


Рис. 5. Будова молекули метану:

a – розміщення σ -зв'язків у молекулі; *б* – тетраедрична модель молекули; *в* – кулестержнева модель молекули; *г* – масштабна модель молекули за Стюартом–Бріглем

sp^2 -Гібридизація. Якщо у Карбону в молекулі органічної речовини $2s$ -орбіталь гібридується не з трьома, а з двома p -орбітальми, наприклад, з $2p_x$ -орбіталь і $2p_y$ -орбіталь, то виникають три нові рівноцінні sp^2 -гібризовані орбіталі (рис. 6). При такій гібридизації Карбон знаходиться в **другому (sp^2) валентному стані**. Осі симетрії sp^2 -орбіталей розміщені в одній площині під кутом 120° одна відносно одної і напрямлені до вершин правильного трикутника. Тому sp^2 -орбіталі називають **плоскотригональними**. Третя $2p$ -АО не гібридизована («чиста» $2p$ -АО).

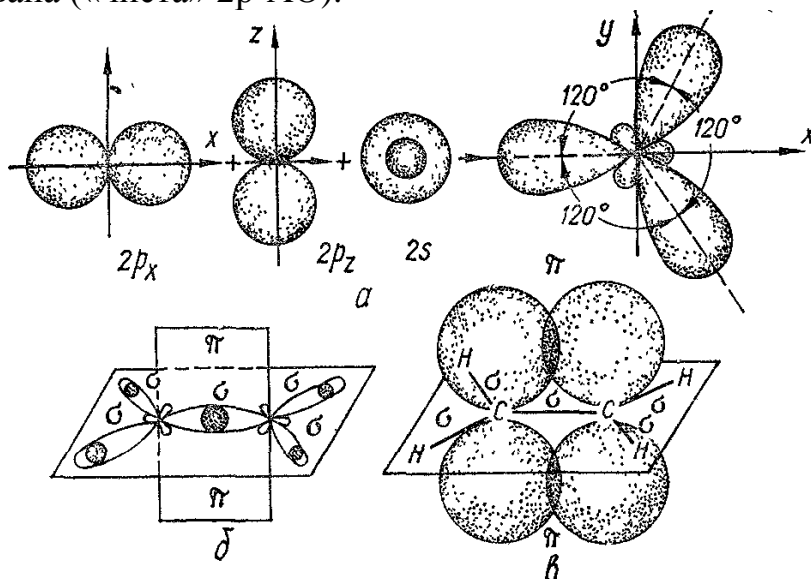


Рис. 6. Схеми утворення трьох sp^2 -гібризованих орбіталей Карбону (*a*), σ -зв'язків у молекулі етилену (*б*) і π -зв'язків внаслідок перекриття двох негібризованих $2p$ -електронів (*в*)

Вона зберігає форму об'ємної вісімки (рис. 6, в) і розміщена перпендикулярно до площини, в якій лежать осі sp^2 -гібридизованих орбіталей. Негібридизована $2p$ -орбіталь при перекриванні з аналогічною $2p$ -орбіталлю другого атома Карбону бере участь в утворенні подвійного карбон-карбонового $C=C$ зв'язку, наприклад, в Алкенах (етиленових сполуках).

sp-Гібридизація. При гібридизації $2s$ -орбіталі тільки з однією $2p$ -орбіталлю (наприклад, з $2p_x$ -орбіталлю) утворюються дві нові однакові sp -гібридизовані σ -орбіталі (рис. 7, а). При sp -гібридизації Карбон у молекулах органічних речовин знаходиться в **третьому (sp) валентному стані**. sp -Гібридизовані орбіталі розміщені симетрично, їх осі співпадають, але напрямлені в протилежні боки (під кутом 180°). sp -Гібридизацію називають **лінійною** або **діагональною**.

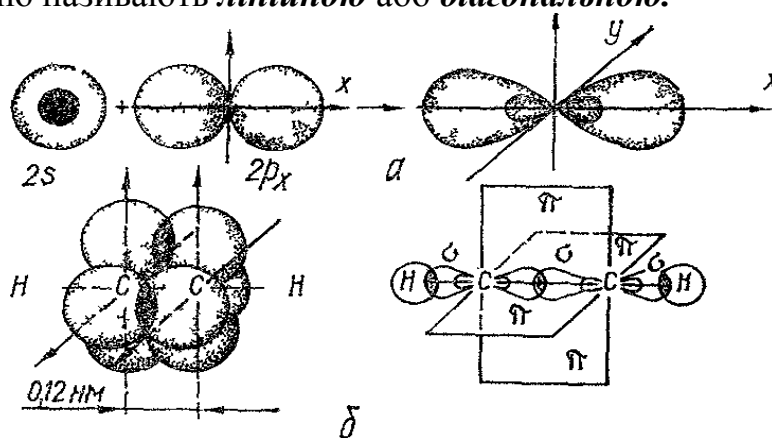


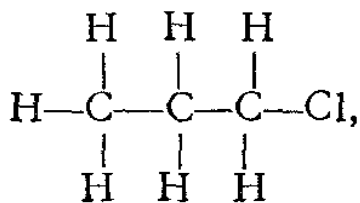
Рис. 7. Схема утворення двох sp -гібридизованих орбіталей Карбону (а) та схематичне зображення зв'язків у молекулі ацетилену(б)

У третьому валентному стані електронні орбіталі $2p_y$ -АО і $2p_z$ -АО Карбону не гібридизовані. Вони зберігають форму об'ємних вісімок (рис. 7, б), розміщені у просторі одна відносно одної під прямим кутом і беруть участь в утворенні потрійного зв'язку $-C\equiv C-$, наприклад, в ацетиленових сполуках.

Для зображення будови молекул органічних сполук застосовують структурні формули – схеми, які відображають порядок хімічного зв'язку атомів у молекулі відповідно до їх валентності. Структурні формули показують лише послідовність сполучення атомів у молекулі, а не просторове розміщення їх.

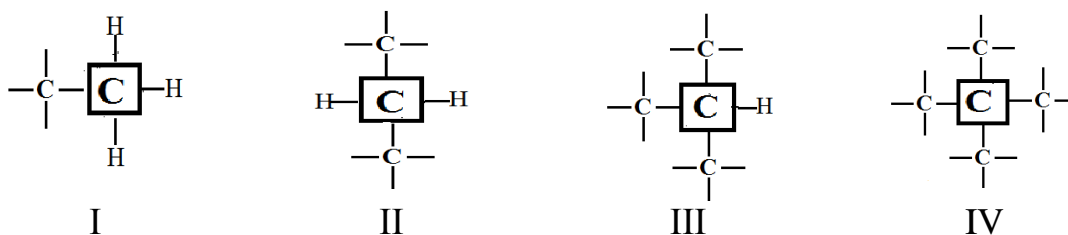
Простий зв'язок (одна риска, що зв'язує два атоми) здійснюється двома електронами, які стають спільними, – двохелектронний зв'язок. На утворення такого зв'язку витрачається по одній валентності від кожного з атомів.

Подвійний і потрійний зв'язки (дві риси і три риси, що зв'язують два атоми) здійснюються чотирма і шістьма електронами, які стають спільними, – відповідно чотирьохелектронний і шестиелектронний зв'язки. Якщо ж записати формулу хлорпропану так:



то з неї видно, у якій послідовності сполучені між собою атоми.

Атоми Карбону в молекулах органічних сполук поділяють на первинні, вторинні, третинні і четвертинні. Атом Карбону, який безпосередньо сполучений тільки з одним сусіднім атомом Карбону, називають *первинним (I)*; атом Карбону, сполучений з двома сусідніми атомами Карбону, – *вторинним (II)*. Якщо атом Карбону безпосередньо сполучений з трьома або чотирма С-атомами, то такі атоми Карбону називають відповідно *третинними (III)* або *четвертинними (IV)*.

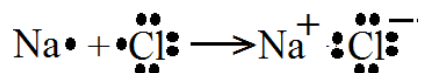


Хімічний зв'язок здійснюється електронами, які містяться на зовнішньому енергетичному рівні атома. Система ядра і електронів, якою є кожний атом, має певну енергію. Утворення молекули з двох атомів зумовлене зменшенням загальної енергії такої системи при наближенні атомів, тобто в основному зменшенням енергії електронів. Розглядаючи хімічні властивості різних елементів та їхніх сполук, можна зазначити, що найстійкішими системами електронів (найменш реакційноздатними) є атоми елементів восьмої групи таблиці Д. І. Менделєєва – інертних газів. Ці атоми мають на зовнішніх (валентних) енергетичних рівнях по вісім електронів (за винятком гелію, який має два електрони). Атоми усіх інших елементів, які мають більше або менше восьми електронів на зовнішніх енергетичних рівнях, менш стійкі, а тому вони завжди бувають у вигляді сполук один з одним (H_2 , Cl_2 , O_2) або з іншими атомами (CH_4 , NaCl). При цьому електронна конфігурація цих атомів змінюється так, що на зовнішньому енергетичному рівні завжди міститься по вісім електронів (за винятком Гідрогену та Літію, які мають по два електрони, як у найближчого до них інертного газу Гелію). Отже, найстійкішою електронною конфігурацією для більшості елементів таблиці Д. І. Менделєєва є «електронний октет» або «дублет».

Ковалентний зв'язок. Зв'язок, під час утворення якого кожен із взаємодіючих атомів узагальнює валентні електрони, утворюючи одну або кілька пар, які зв'язують атоми в молекулу, називається **ковалентним зв'язком**. Таке узагальнення електронів приводить до

Характер зв'язку між атомами Карбону впливає на властивості сполучених з ними атомів Гідрогену. У ряду етан – етен – етин енергія зв'язку С–Н зростає. У цьому ряду зростає також і кислотність атомів Гідрогену. Так, атоми Гідрогену в молекулі етину (ацетилену) (НС≡СН) мають здатність заміщуватись на метали. Зміна хімічної активності зв'язків С–Н у молекулах цих сполук пояснюється тим, що в ряду етан – етен – етин зростає електронегативність Карбону, що у свою чергу приводить до збільшення полярності зв'язку С–Н і відповідно до підвищення активності атома Гідрогену біля sp-гібризованого атома Карбону.

Йонний зв'язок. Якщо сполучаються атоми елементів, значення електронегативностей яких дуже відрізняються (типових металів і типових неметалів), то при цьому електронна густина (пара електронів), що здійснює зв'язок, може повністю переходити до атома елемента з більшим значенням електронегативності, і атоми перетворюються в йони (один – з позитивним зарядом, другий – з негативним) (рис. 8), наприклад:



Зв'язок між йонами з протилежними зарядами здійснюється електростатичними силами притягання. Такий зв'язок називають **йонним** або **електровалентним, гетерополярним зв'язком**.

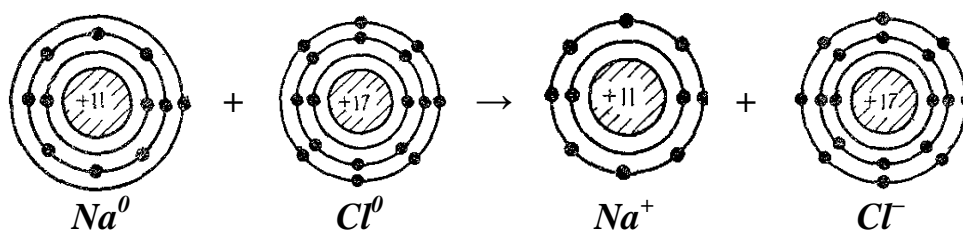
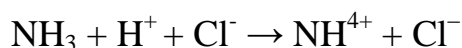


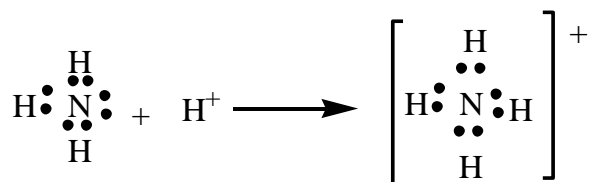
Рис. 8. Схема перетворення атомів Натрію і Хлору (під час їх взаємодії) в йони)

Йонний зв'язок утворюється завдяки переходу електронів. Атоми одного з елементів віддають електрони, які переходять до атомів другого елемента. Атом, який віддав електрони, перетворюється у *позитивний йон (катіон)*, а атом, що прийняв електрони, – у *негативний йон (аніон)*: обидва йони мають по вісім електронів на зовнішньому енергетичному рівні. В органічних сполуках він буває значно рідше, ніж ковалентний.

Донорно-акцепторний (координаційний) зв'язок. Ковалентний зв'язок між атомами виникає, як уже зазначалося, внаслідок усупільнення електронів обох атомів. У багатьох випадках під час утворення зв'язків усупільнюється електронна пара лише одного з атомів. Наприклад, під час реакції амоніаку з хлоридною кислотою утворюється сіль амонію хлорид, молекули якого складаються з йонів амонію та йонів хлору:



Біля атома Нітогену в молекулі амоніаку є неподільна електронна пара, за рахунок якої і відбувається приєднання йона Гідрогену (протона):

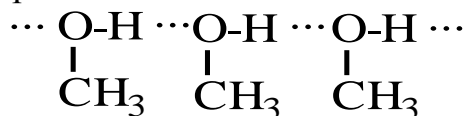


Отже, неподільна електронна пара атома Нітрогену стає спільною для атома Нітрогену і протона Гідрогену. Утворений зв'язок відрізняється від тих, що були в молекулі амоніаку, лише тим, що в його утворенні брала участь *пара електронів* атома Нітрогену. Хоча усі зв'язки в йоні амонію рівноцінні, проте у результаті приєднання до неподільної пари електронів атома Нітрогену позитивно зарядженого протона йон амонію набуває позитивного заряду.

Ковалентний зв'язок, під час утворення якого відбувається усупільнення електронів, що належать лише одному з реагуючих атомів, називається **донорно-акцепторним зв'язком**. Атом, що віддає електрони, називається **донором** і заряджається позитивно; атом або йон, який усупільнює чужу електронну пару, називається **акцептором** і заряджається негативно.

Водневий зв'язок. У речовині можуть виникати зв'язки між атомами різних молекул і між атомами однієї і тієї самої молекули. Так, молекули води, спиртів у речовинах залежно від температури об'єднані у дві, три і більше молекул. Така асоціація молекул виникає у результаті взаємодії атома Гідрогену (групи ОН) однієї молекули, наприклад, спирту, і атома Оксигену (групи ОН) іншої молекули.

Зв'язок О–Н поляризований. Атом Оксигену як електронегативніший відтягує на себе спільну електронну пару і внаслідок цього на атомі Гідрогену виникає деякий позитивний заряд, а на атомі Оксигену – негативний. Позитивно заряджений атом Гідрогену однієї молекули притягується до негативно зарядженого атома Оксигену другої молекули і виникає так званий **водневий зв'язок**, який позначається трьома крапками:



Водневий зв'язок утворюється за рахунок неподільної електронної пари атома Оксигену.

Хімічні і фізичні властивості речовин залежать від будови їхніх молекул і взаємного впливу їхніх атомів як безпосередньо зв'язаних, так і віддалених один від одного.

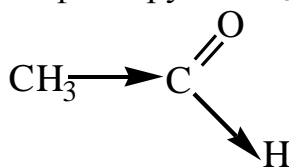
Чим більше поляризований зв'язок, тобто чим більше електронна пара зміщена до одного з атомів ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$), тим більше такий ковалентний зв'язок наближається до йонного, тим більша реакційна здатність атомів, з'єднаних таким зв'язком.

Якщо атом або група атомів відтягує електрони σ -зв'язку від атомів Карбону у свій бік, то на цьому атомі або групі атомів з'являється частковий негативний заряд, який позначається δ^- , а на атомі Карбону – однаковий за величиною частковий позитивний заряд δ^+ . Зміщення електронної густини показують також стрілкою: $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{Cl}$.

Здатність атома або певної групи атомів (радикалів) викликати зміщення електронів вздовж σ -зв'язку називається **індукційним ефектом I**.

Індукційний ефект може бути позитивним $+I$, негативним $-I$. Поняття про $+I$ - та $-I$ – ефекти виникає при порівнянні властивостей незаміщеної сполуки із властивостями продуктів заміщення. Стандартом для порівняння є атом Гідрогену.

Позитивний індукційний ефект ($+I$) виникає, якщо атом чи група атомів відштовхує від себе електрони у бік атома Карбону. Він властивий невеликій кількості атомів або груп атомів. До них належать різні алкільні радикали та атоми і групи атомів, що мають негативний заряд, а тому можуть тільки віддавати електрони. Наприклад, у молекулі оцтової кислоти індукційний ефект групи CH_3 позитивний:

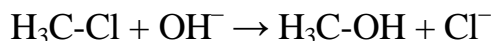


Негативний індукційний ефект ($-I$) виникає, якщо атом чи група атомів притягує до себе електрони від атома Карбону. Переважна більшість атомів і груп атомів мають негативний індукційний ефект. Наприклад, у молекулі $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$ індукційний ефект хлору негативний ($-I$).

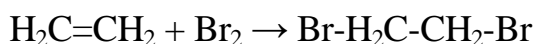
Динаміка хімічних перетворень органічної речовини (субстрату), яка вступає в реакцію з якою-небудь іншою хімічною речовиною (реагентом) або піддається дії температури, опромінення та інших факторів, характеризується механізмом реакції. **Механізм реакції** – це своєрідний шлях, який проходять вихідні реагенти, перетворюючись на продукти реакції, і являє собою послідовність простих (елементарних) реакцій даного хімічного процесу. Елементарна реакція є одностадійною або охоплює декілька стадій. Реакції органічних речовин класифікують за напрямком перебігу та за їх механізмами.

Класифікація реакцій за напрямком.

Реакції заміщення, або *S-реакції* (лат. *substitutione* – заміщення), – це елементарні або багатостадійні реакції, в яких один атом або група атомів у молекулі заміщуються іншим атомом або групою атомів. Наприклад:



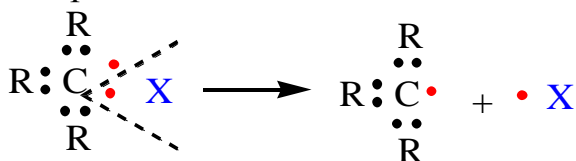
Реакції приєднання, або *A-реакції* (лат. *aditione* – приєднання), – такі хімічні реакції, в результаті яких з двох або трьох реагуючих молекул утворюється один продукт реакції. У результаті реакцій приєднання утворюються два нових хімічних зв'язки і зменшується кратність зв'язку в одного з реагентів. Наприклад:



Реакції відщеплення, або *E-реакції* (лат. *eliminare* – відщеплення), – зворотні реакціям приєднання. Принципово важливими є реакції 1,2-відщеплення, або реакції β -елімінування.

Класифікація за механізмом реакції (за типом розриву хімічних зв'язків). Можливі два головних типи розриву ковалентних зв'язків: *гемолітичний* і *гетеролітичний*. Розглянемо їх на прикладі ковалентно побудованої органічної сполуки $\text{R}_3\text{C-X}$, де *R* можуть бути, наприклад, вуглеводневі радикали або інші різноманітні частини органічної молекули, а *X*-атоми чи їх групи: H, Cl, Br, I, OH, NO_2 або атоми Карбону інших хімічних груп. Реакції розриву супроводжуються в основному поглинанням теплоти і збільшенням об'єму системи, а реакції утворення нових зв'язків – виділенням теплоти і зменшенням об'єму.

Гомолітичні реакції. Гомолітичними називають реакції, що супроводжуються гомолітичним розривом хімічних зв'язків. При такому розриві зв'язку C-X у молекулах $\text{R}_3\text{C-X}$ відбувається «симетричне» роз'єднання пари електронів (позначено червоним кольором) ковалентного зв'язку так, що один електрон залишається біля атома Карбону, а другий – переходить до частинки X:

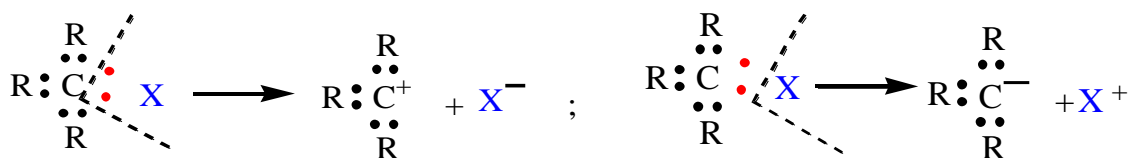


Частинки або атоми (X може бути атомом), які утворилися при цьому і мають по одному неспареному електрону, називають **вільними радикалами**. Отже, **радикал** – це частина молекули, яка має неспарений електрон, але не має заряду.

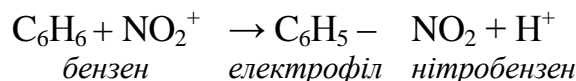
За напрямком перебігу, гомолітичними можуть бути реакції заміщення і реакції приєднання.

Гетеролітичні реакції. Гетеролітичними називають реакції, які супроводжуються гетеролітичним розривом хімічних зв'язків.

Гетеролітичний, або йонний, розрив σ -зв'язку відбувається «несиметрично». При цьому в молекулі R_3C-X розрив σ -зв'язку $C-X$ може відбуватися з переходом пари електронів до атома Карбону або до частинки X . Якщо пара електронів перейшла до X , то утворюється карбкатіон R_3C^+ , а якщо до атома Карбону, то утворюється карбаніон R_3C^- :



Карбкатіони є найсильнішими електрофілами. **Електрофіли** (від лат. Electrophilic – той, що любить електрони), або *електрофільні реагенти*, – це частинки, які мають повний або частковий позитивний заряд і тому є акцепторами електронів. До електрофільних реагентів, крім карбкатіонів R_3C^+ , відносять катіони H^+ , Cl^+ , Br^+ , NO_2^+ та ін. Електрофіли вступають у реакції заміщення і приєднання. Наприклад:



Карбаніони – це органічні аніони, які мають парне число електронів або вільну пару електронів на тривалентному атомі Карбону. Карбаніони є одними з найсильніших нуклеофілів. **Нуклеофіли** (від лат. nucleophilic – той, що любить ядро), або *нуклеофільні реагенти*, – аніони або молекули з вільними парами електронів, які мають спорідненість до електрофілів або до позитивно зарядженого центра субстрату і намагаються з ним сполучитися. Нуклеофільними реагентами є аніони $C_2H_5O^-$, $C_6H_5O^-$, HO^- , CN^- та ін., нейтральні молекули з вільними парами електронів – $R-NH_2$, NH_3 , H_3C-OH , C_2H_5OH тощо. Нуклеофіли найчастіше вступають у реакції заміщення.

Класифікація органічних сполук.

Сучасна класифікація органічних сполук базується на теорії хімічної будови. В основу класифікації покладено особливості будови карбонового ланцюга вуглеводнів, оскільки вони прості за складом.

Залежно від будови карбонового ланцюга органічні сполуки поділяють на дві великі групи: *нециклічні (ациклічні)* і *циклічні*. Ациклічні сполуки називають ще *сполуками жирного ряду*, або *аліфатичними*. До них належать усі вуглеводні та їх похідні, молекули яких не містять кілець або циклів. У молекулах цих сполук є тільки так звані відкриті ланцюги атомів Карбону. Ациклічні сполуки поділяють на *насичені* вуглеводні гомологічного ряду метану і *ненасичені* сполуки, в молекулах яких між атомами Карбону є кратні (подвійні або потрійні) зв'язки.

Циклічні сполуки поділяють на **карбоциклічні**, цикли яких складаються тільки з атомів Карбону, і **гетероциклічні**, в цикли яких, крім атомів Карбону, входять також інші атоми, найчастіше Нітрогену, Сульфуру, Оксигену. Карбоциклічні органічні сполуки у свою чергу поділяють на **аліциклічні** та **ароматичні**. До аліциклічних сполук належать усі карбоциклічні вуглеводні та їх похідні, за винятком ароматичних сполук. До ароматичних сполук відносять бензен, нафталін, антрацен та інші.

Органічні сполуки залежно від складу і будови поділяють на класи. Класи органічних сполук одержують при заміні атомів Гідрогену в молекулах вуглеводнів на інші атоми або групи атомів, так звані **функціональні групи**.

Найважливіші класи органічних сполук та їх функціональні групи наведено у *табл. 1*.

Таблиця 1

Функціональні групи і класи органічних сполук

Функціональна група	Клас сполук	Загальна формула
Галогени	Галогенопохідні	$R^{\bullet}, \text{Hal} (-\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{F})$
Гідроксильна $-\text{OH}$	Спирти	$R-\text{OH}$
Карбонільна $>\text{C}=\text{O}$	Альдегіди	$\begin{array}{c} R-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	Кетони	$\begin{array}{c} R-\text{C}-R \\ \\ \text{O} \end{array}$
Карбоксильна $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карбонові кислоти	$\begin{array}{c} R-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
Нітрогрупа $-\text{NO}_2$	Нітропохідні	$R-\text{NO}_2$
Аміногрупа $-\text{NH}_2$	Аміни	$R-\text{NH}_2$
Сульфогрупа $-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфо кислоти	$R-\text{SO}_3\text{H}$

- R – вуглеводневий радикал (залишок).

Функціональні групи і окремі атоми-замісники, введені в молекулу органічної сполуки замість атомів Гідрогену, визначають типові хімічні властивості сполук цих класів. Поряд з речовинами, які мають одну функціональну групу, існують сполуки, молекули яких містять кілька однакових або різних функціональних груп. Вивчення органічної хімії починають, як правило, зі сполук аліфатичного, або жирного, ряду із найпростішого класу органічних речовин – вуглеводнів.

ВУГЛЕВОДНІ

Найпростішими органічними сполуками є вуглеводні. Як видно з назви, вуглеводні – це речовини, до складу яких, крім Карбону, входить лише один елемент – Гідроген. Вуглеводні є родоначальниками всіх інших класів органічних сполук.

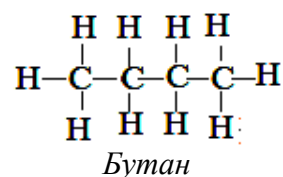
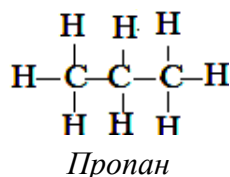
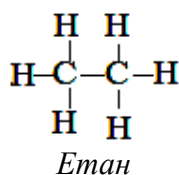
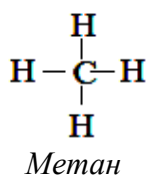
Тема 2. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАНИ, ПАРАФІНИ)

Насиченими вуглеводнями (алканами, або парафінами, – від латинського *parum affinis* – малоактивний) називають вуглеводні, в молекулах яких атоми Карбону зв'язані між собою одинарними σ -зв'язками, а всі інші валентності насичені атомами Гідрогену. Електронні орбіталі атомів Карбону в насичених вуглеводнях перебувають у стані sp^3 -гібридизації (перший валентний стан атома Карбону).

У насичених вуглеводнях кожний атом Карбону зв'язаний з максимальною кількістю атомів Гідрогену. Від цього й походить назва **насичені вуглеводні**.

Гомологічний ряд насичених вуглеводнів. Найпростішою сполукою класу насичених вуглеводнів є *метан* CH_4 , молекула якого складається з одного атома Карбону і зв'язаних з ним чотирьох атомів Гідрогену. Замінивши в молекулі метану один атом Гідрогену на радикал метил $-CH_3$, дістанемо формулу вуглеводню з двома атомами Карбону і шістьма атомами Гідрогену CH_3-CH_3 –*етан*. Замінивши в молекулі етану атом Гідрогену на групу $-CH_3$, дістанемо вуглеводень $CH_3-CH_2-CH_3$ –*пропан*.

Склад кожного наступного члена такого ряду відрізняється від попереднього на одну метиленову групу $>CH_2$. Всі члени такого ряду мають подібні хімічні властивості внаслідок подібності їхньої хімічної будови:



Такий ряд подібних за будовою і хімічними властивостями насичених вуглеводнів називається *гомологічним рядом*, а група $>CH_2$ називається *гомологічною різницею*.

Загальна формула алканів – C_nH_{2n+2} . Кожний член гомологічного ряду – гомолог попереднього члену, а всі вони – гомологи метану. Явище існування гомологів і гомологічних рядів дістало в органічній хімії назву *гомології*. Гомологія властива й іншим класам органічних сполук. Для всіх гомологічних рядів гомологічною різницею є метиленова група $>CH_2$.

Поняття гомологічного ряду дало змогу розглядати замість кожної окремої органічної сполуки відразу цілі гомологічні ряди (насичених вуглеводнів, ненасичених вуглеводнів, спиртів, альдегідів, кислот та ін.).

Гомологічний ряд алканів та їх агрегатний стан наведений у *таблиці 2*.

Таблиця 2

Гомологічний ряд алканів

Назва	Склад	Агрегатний стан за звичайних умов
Метан	CH_4	Газ
Етан	C_2H_6	-“-
Пропан	C_3H_8	-“-
Бутан	C_4H_{10}	-“-
Пентан	C_5H_{12}	Рідина
Гексан	C_6H_{14}	-“-
Гептан	C_7H_{16}	-“-
Октан	C_8H_{18}	-“-
Нонан	C_9H_{20}	-“-
Декан	$C_{10}H_{22}$	-“-

Фізичні властивості насичених вуглеводнів, як й інших органічних речовин, визначаються їхніми складом і будовою. Газоподібні і тверді вуглеводні не мають запаху. Рідкі вуглеводні мають характерний запах бензину і гасу.

Насичені вуглеводні – сполуки неполярні і важко поляризуються. Вони практично не розчиняються у воді, але добре розчинні у більшості неполярних органічних розчинників. Рідкі насичені вуглеводні – добрі розчинники для багатьох органічних речовин.

Будова насичених вуглеводнів і їх ізомерія. Будову молекули метану подано на *рис. 9*. Атом Карбону в ній зв'язаний σ -зв'язками з чотирма атомами Гідрогену, які розміщені у просторі так, що утворюють тетраедр (атоми Гідрогену знаходяться у вершинах, а атом Карбону – у центрі тетраедру). Отже, молекула метану має тетраедричну будову.

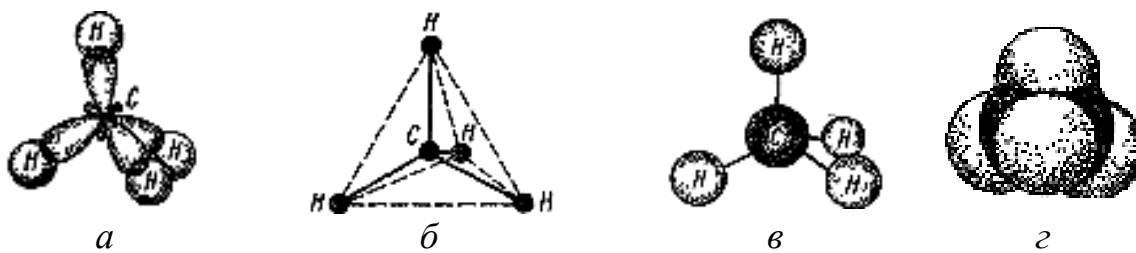


Рис. 9. Будова молекули метану:

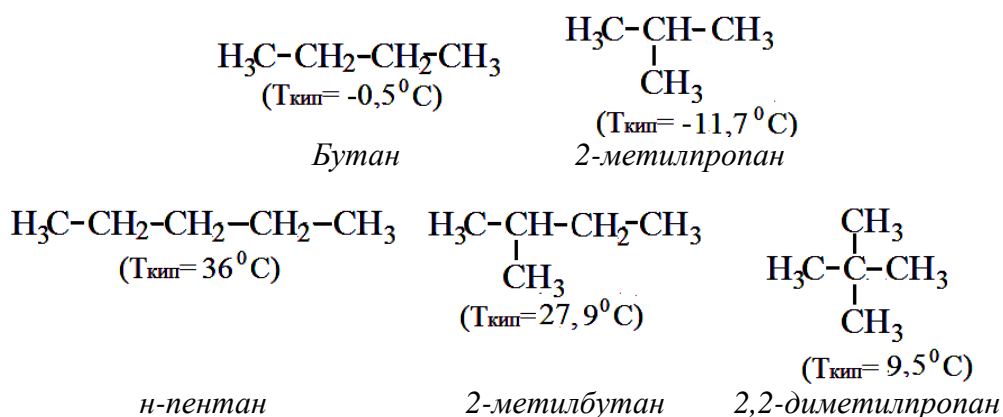
a – розміщення σ -зв'язків у молекулі; *б* – тетраедрична модель молекули;
в – кулестержнева модель молекули; *г* – масштабна модель молекули
за Стюартом–Бріглемом

Якщо від молекули насиченого вуглеводню відняти один атом Гідрогену, то утвориться частина молекули, яка називається **одновалентним радикалом**. Одновалентні радикали мають один неспарений електрон.

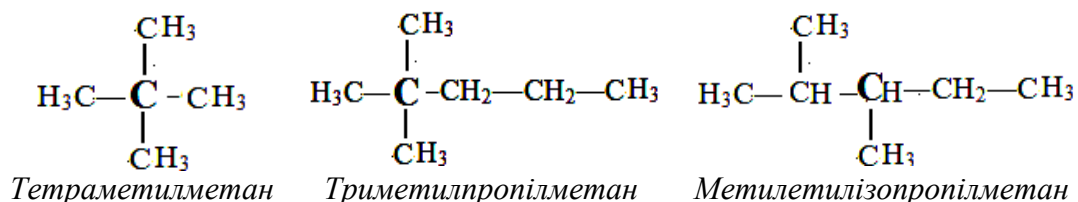
Назва радикала утворюється від назви насиченого вуглеводню шляхом заміни в його назві суфікса *-ан* на *-ил* відповідного (*-іл*): H_3C – метил, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ – етил, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ – первинний пропіл (неспарений електрон біля первинного атома Карбону); $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{ } \end{array}$ – вторинний пропіл (неспарений електрон біля вторинного атома Карбону), який називають ще *ізопропілом*, і т.д. Ці радикали називають **алкілами** (позначається буквою R).

Для насичених вуглеводнів характерна **структурна ізомерія**, пов'язана з розгалуженням їх карбонового ланцюга. Структурні ізомери відрізняються між собою тільки порядком розміщення атомів Карбону в молекулі.

Структурна ізомерія насичених вуглеводнів починається з бутану. Бутан існує у вигляді двох, пентан – у вигляді трьох ізомерів:



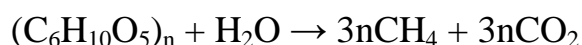
Гексан має п'ять структурних ізомерів, гептан – дев'ять, октан – 18, нонан – 35, декан – 75 і т. д. Чим більше у молекулі насиченого вуглеводню атомів Карбону, тим більше ізомерів він має.



Раціональною номенклатурою користуються для назви порівняно простих вуглеводнів.

Крім наукових номенклатур, існує **тривіальна** або **історична** номенклатура. Назви органічних сполук за нею широко застосовуються на практиці, у технічній та науковій літературі. Вони виникли випадково і часто відображають природне джерело їх одержання, історію його відкриття або спосіб застосування (болотний газ, винний спирт, лимонна кислота, рудничний газ тощо). Але тривіальні назви нічого не говорять про склад і будову сполуки.

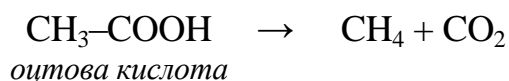
Поширення насичених вуглеводнів у природі. Насичені вуглеводні широко поширені у природі. Вони містяться у природному газі, нафті, вугіллі. Природний газ в основному складається з метану. Нафта являє собою суміш гомологів метану з числом атомів Карбону у молекулі від C_1 до C_{30} – C_{40} . Метан міститься у газах кам'яновугільних шахт (*рудниковий газ*), входить до складу *болотного газу*. У болотах і болотистих місцевостях, де частина рослин покрита водою, целюлоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, з якої в основному складаються рослини, піддається анаеробному бродінню, що відбувається під дією мікроорганізмів без доступу кисню повітря. У результаті такого бродіння утворюється болотний газ, який піднімається на поверхню боліт. Він складається переважно з метану:



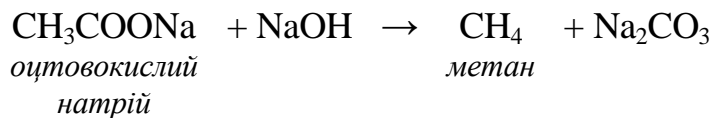
Вищі насичені вуглеводні з кількістю атомів Карбону від 27 до 37 входять до складу так званого озокериту. Озокерит (гірський віск) – суміш твердих вуглеводнів, яка використовується в медицині для лікувальних теплових процедур. Вазелінове масло (до $\text{C} - 15$) в медицині, парфумерії, косметиці; вазелін (до $\text{C} - 25$) – виготовлення мазей.

Методи добування. Для добування насичених вуглеводнів використовують як синтетичні методи, так і природні джерела (газ, нафту, вугілля, віск, деревину, торф тощо). Із синтетичних методів добування алканів найбільше значення мають такі:

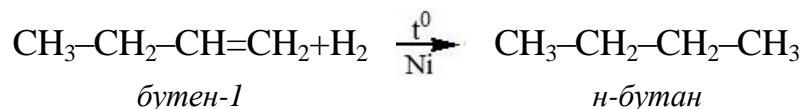
1. **Декарбоксілювання.** При нагріванні карбонових кислот утворюються вуглеводень і Карбон (IV) оксид, наприклад:



Нагриваючи солі карбонових кислот з лугами, можна також добути насичені вуглеводні (лабораторний метод), наприклад:

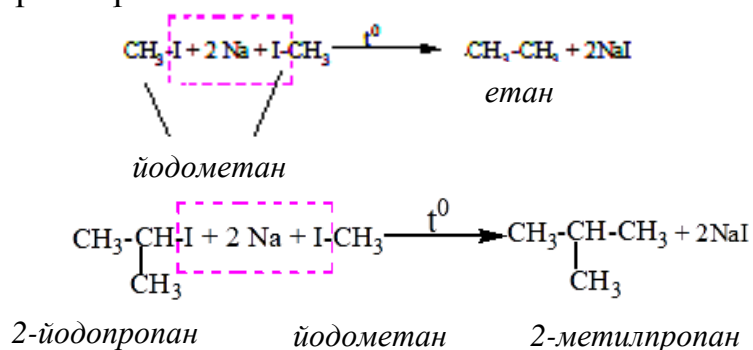


2. *Гідрування ненасичених вуглеводнів.* Приєднуючи водень до ненасичених вуглеводнів (вуглеводнів з подвійними або потрійними зв'язками), добувають насичені вуглеводні. Проводять реакцію при наявності каталізаторів (Ni, Cu, Pt, Pd та ін.):



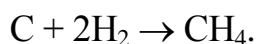
Цю реакцію називають реакцією *гідрування* – приєднання Гідрогену.

3. *Реакція Вюрца.* Однією з найважливіших реакцій добування насичених вуглеводнів є дія металічного натрію на галогенопохідні вуглеводнів при нагріванні:



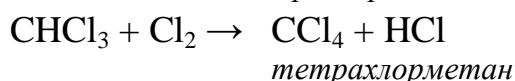
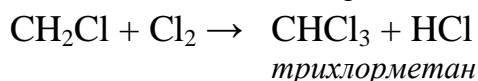
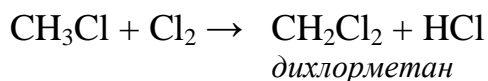
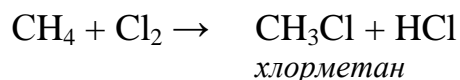
У результаті цієї реакції одержуємо вуглеводень з більшою кількістю атомів Карбону.

4. *Метан і більш складні вуглеводні можна синтезувати з Карбону і Гідрогену при нагріванні:*



Насичені вуглеводні мають малу реакційну здатність. Це можна пояснити тим, що всі σ -зв'язки C–C і C–H у їхніх молекулах досить міцні. У реакції приєднання насичені вуглеводні не вступають, оскільки всі зв'язки в їхніх молекулах насичені. З більшістю хімічних реагентів вони або зовсім не реагують, або реагують надзвичайно повільно. Однак насичені вуглеводні легко вступають у реакції заміщення при взаємодії з хлором і бромом, утворюючи відповідні галогенопохідні, а також з іншими реагентами (дія димучої сульфатної й нітратної кислот, окиснення Оксигеном).

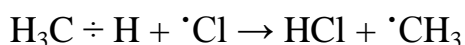
1. Дія галогенів (радикальне галогенування). На світлі галогени послідовно заміщують атоми Гідрогену в молекулах насичених вуглеводнів:



Механізм цієї реакції складний. Спочатку під впливом світла відбувається гомолітичний розрив зв'язку в молекулі хлору, і вона розпадається на два атоми:



Вільний атом хлору має один неспарений електрон, він називається атомом, або *радикалом*. Механізм реакції за участю вільних радикалів називають *вільнорадикальним*. Атоми Хлору можуть діяти на молекулу метану CH_4 . При дії атома Хлору на молекулу метану утворюються HCl і вільний радикал метил:



Вільний радикал метил, у свою чергу, діє на молекулу хлору з утворенням молекули хлористого метилу і атома, або вільного радикала хлору $\text{Cl}\cdot$:



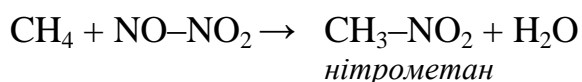
Реакції такого типу називаються *ланцюговими реакціями*, оскільки один вільний радикал може викликати нескінченний ланцюг перетворень.

Обрив ланцюга – відбувається в наслідок зникнення або різкого зменшення концентрації найбільш активних вільних радикалів. В реакції галогенування це здійснюється у результаті взаємодії між собою («рекомбінації») радикалів галогену або продуктів вільнорадикального окиснення самих алканів. Обрив ланцюга можливий при наявності *антиоксидантів*, які при взаємодії з вільними радикалами, призводять до утворення малоактивних продуктів. Дана властивість має велике загальнобіологічне та медичне значення, бо за даним механізмом відбувається вільнорадикальне перекисне окиснення поліненасичених жирних кислот біологічних структур.

2. Дія нітратної кислоти (реакція нітрування Коновалова).

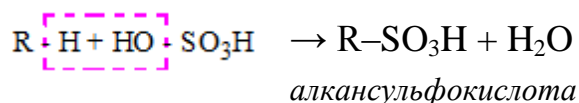
При нагріванні (140°C) і під тиском розбавлена нітратна кислота діє на алкани: один із атомів Гідрогену насиченого вуглеводню

заміщується на залишок $-\text{NO}_2$ (нітрогрупу). Нітрування метану відбувається за реакцією:



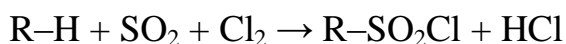
У насичених вуглеводнях з розгалуженими ланцюгами найлегше заміщується атом Гідрогену біля третинного атома Карбону, важче – біля вторинного і найважче – біля первинного.

3. Сульфонування насичених вуглеводнів. Алкани за звичайних умов стійкі до дії концентрованої H_2SO_4 . При слабкому нагріванні димуча сульфатна кислота сульфує насичені вуглеводні, тобто заміщує в їхніх молекулах атом Гідрогену на сульфогрупу ($-\text{SO}_3\text{H}$):



де, R – вуглеводневий радикал.

4. Сульфохлорування насичених вуглеводнів. Сульфохлорування алканів здійснюють сумішшю хлору і сірки (IV) оксиду. У результаті реакції утворюються алкансульфохлориди – хлорангідриди сульфокислот насичених вуглеводнів:



5. Крекінг (від англ. *to crack* – розщеплювати) алканів (реакція розщеплення). При нагріванні насичених вуглеводнів до температури понад 400°C відбуваються перетворення, що супроводжуються розривом $\text{C}-\text{C}$ зв'язків у молекулах. Залежно від температури, при якій ведуть процес, розрізняють реакції **крекінгу**, що відбуваються при температурах, нижчих за 650°C , і реакції **піролізу**, які відбуваються при температурах понад 650°C .

б. Окиснення насичених вуглеводнів. При звичайних температурах кисень повітря і такі окиснювачі, як KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, не окиснюють насичені вуглеводні. При невисокій температурі ($\approx 50^\circ\text{C}$) і наявності каталізаторів, наприклад, солей Мангану, алкани можуть окиснюватися з утворенням різних оксигеновмісних сполук: спиртів, кетонів, кислот, оксикислот, кетонокислот тощо. При каталітичному окисненні вищих парафінів нормальної будови ($\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$) у промисловості добувають вищі жирні кислоти і вищі жирні спирти. Вищі жирні кислоти використовують для добування синтетичних миючих засобів, а вищі жирні спирти – для добування пластифікаторів пластичних мас.

Насичені вуглеводні застосовуються як паливо для двигунів. Як вихідну сировину для багатьох органічних продуктів широко використовують метан, етан, пропан, бутан і пентан.

Метанові вуглеводні C_6-C_{10} є добрими розчинниками. Вуглеводні $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ є вихідною сировиною для добування синтетичних каучуків,

мастил, емульгаторів, миючих засобів та ін. Вуглеводні C_{18} – C_{44} – парафіни – використовують у паперовій, харчовій, медичній, фармацевтичній, текстильній, поліграфічній, шкіряній промисловості та ін. Парафін є доброю хімічною сировиною для добування спиртів, вищих кислот, присадок до мастил, миючих засобів тощо.

Вазелінова олія – суміш алканів до C_{15} . Проносний засіб (наразі у медицині використовується рідко). Іноді його використовують для виготовлення мазей та у парфумерно-косметичній промисловості.

Вазелін – суміш твердих алканів C_{12} – C_{25} , використовують у фармації як основу для виготовлення мазей.

Парафін – суміш твердих алканів C_{19} – C_{35} , має високу теплоємність, тому його застосовують у медицині для лікування теплом при невралгіях, невритах та інших захворюваннях.

Хлороформ (трихлорметан) – рідина зі специфічним запахом, що має наркотичну дію. Застосовується в медичній практиці як засіб для інгаляційного наркозу в суміші з киснем (0,5-1,5 об.%).

Йодоформ (трийодметан) – кристалічна речовина зеленувато-жовтого кольору з характерним запахом. Використовується як антисептичний засіб для зовнішнього використання у вигляді порошку або у складі мазей і паст.

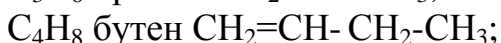
Фторотан – летка рідина, що має сильну наркотичну дію. Використовується як засіб для інгаляційного наркозу.

Етилхлорид (хлоретил) – рідина з потужною наркотичною дією. При взаємодії зі шкірою швидко випаровується, спричиняючи різке охолодження і знеболюючу дію, використовується в медицині як засіб для місцевого знеболювання.

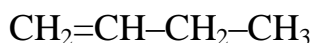
Нітроалкани – це речовини, які застосовуються як промислові розчинники та компоненти ракетного палива, мають високу токсичну дію. При надходженні до організму нітроалкани спричиняють важкі ураження центральної нервової системи та печінки.

Тема 3. ЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКЕНИ, ОЛЕФІНИ)

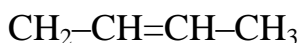
Вуглеводні, молекули яких мають на два атоми Гідргену менше, ніж алкани (вуглеводні ряду метану), і характеризуються наявністю в молекулах подвійного карбон-карбонового зв'язку C=C (етиленовий зв'язок), називають **алкенами, етиленовими вуглеводнями, або олефінами**. Хімічний склад етиленових вуглеводнів описується загальною формулою C_nH_{2n} . Алкени утворюють гомологічний ряд, який починається вуглеводню, що містить два атомами Карбону:



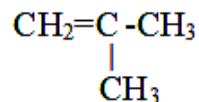
Ізомерія. Алкенам властива **структурна ізомерія**, зумовлена будовою (розгалуженням) карбонового ланцюга і положенням подвійного зв'язку в ланцюзі. Ізомерія в ряду алкенів, як і алканів, починається з вуглеводню, що містить чотири атоми Карбону, тобто з бутену, ізомерами якого є:



бутен-1



бутен-2



2-метилпропен

Крім структурної, в ряду алкенів має місце ще геометрична ізомерія, яка є одним з видів просторової ізомерії (стереоізомерії). **Стереоізомери** мають однаковий порядок хімічних зв'язків, але різне розміщення атомів або груп атомів (замісників) у просторі. *Просторове розміщення замісників у молекулах стереоізомерів називається конфігурацією.*

Геометрична, або цис-транс-ізомерія, – це такий вид просторової ізомерії, коли замісники по-різному розміщені в просторі відносно площини подвійного зв'язку.

Даний вид ізомерії зумовлений відсутністю вільного обертання навколо зв'язку C=C. У молекулах речовини типу R-CH=CH-R радикали (R) можуть бути як однаковими, так і різними. У випадку, коли однакові R розміщуються в просторі по один бік від площини зв'язку C=C (рис. 10, а), утворюється **цис-ізомер** (від лат. *cis* – по цей бік). Якщо R розміщені по різні боки (рис. 10, б), – утворюється **транс-ізомер** (від лат. *trans* – через, по той бік). Геометричні ізомери відрізняються за фізичними, хімічними і навіть фізіологічними властивостями.

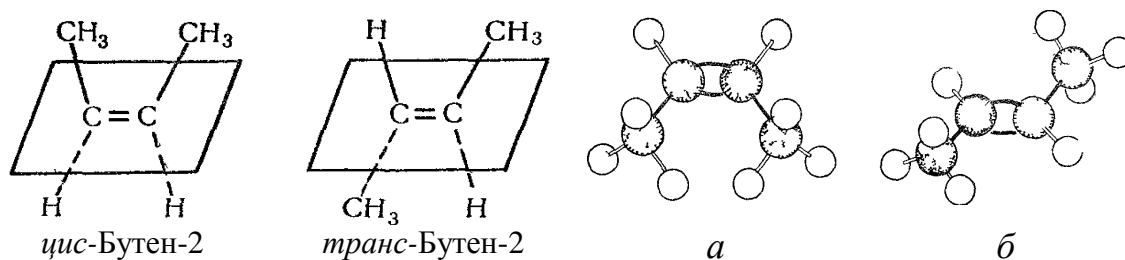


Рис. 10. Моделі просторових ізомерів бутілену (бутену-2):
а – *цис*-форма, б – *транс*-форма

Алкени і багато їх похідних називають **олефінами**, оскільки рідкі алкени є олійстими речовинами (від лат. *oleum* – рослинна олія). За систематичною міжнародною номенклатурою назву алкенів утворюють від назв аналогічно побудованих насичених вуглеводнів з тією самою кількістю атомів Карбону шляхом заміни суфікса **-ан** на суфікс **-ен**. При цьому в номенклатурі алкена вказується номер атома Карбону, після якого розміщений подвійний зв'язок. За основний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, в який обов'язково повинен входити подвійний зв'язок. Основний ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону, який вказує положення подвійного зв'язку, одержав менший порядковий номер.

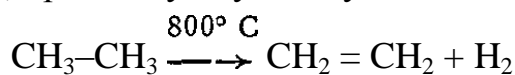
Для алкенів часто використовують також назви, які склалися для них історично (*тривіальна номенклатура*). Тривіальні назви алкенів утворюють з назв відповідних насичених вуглеводнів, замінюючи в них суфікс **-ан** на суфікс **-илен (-ілен)**: етилен (1), пропілен (2), бутілен (3), амілен (4).

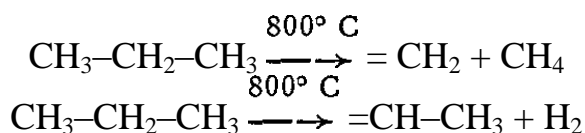
Крім того, найпростіші алкени називають за раціональною номенклатурою («етиленова система» в назві), за якою ці вуглеводні розглядають як похідні етилену, утворені заміщенням атомів Гідрогену в його молекулі відповідними алкільними радикалами.

Якщо від етиленового вуглеводню відняти один атом Гідрогену, то одержують одновалентні радикали, які містять подвійні зв'язки. Радикал етилену $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ називають вінілом (етенілом), радикали пропілену: пропеніл $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$, аліл $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

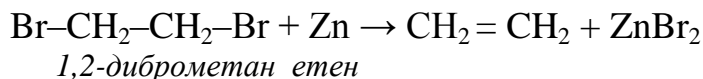
Дуже важливим природним джерелом добування перших членів гомологічного ряду алкенів є гази крекінгу і піролізу нафтових фракцій, а також продукти коксування кам'яного вугілля. Виділяють їх, піддаючи розгонці під тиском або при низькій температурі. З інших методів добування етиленових вуглеводнів важливими є наступні:

1. *Дегідрування насичених вуглеводнів.* Каталітичне дегідрування етану, пропану і бутану тепер є основними промисловими способами добування етилену, пропілену і бутілену:

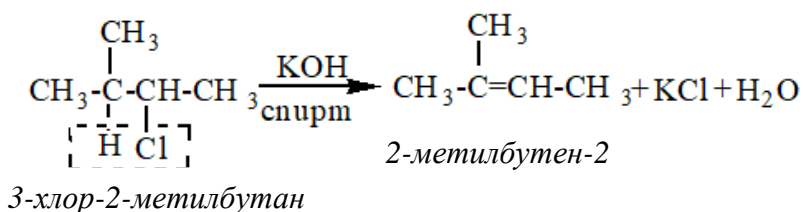




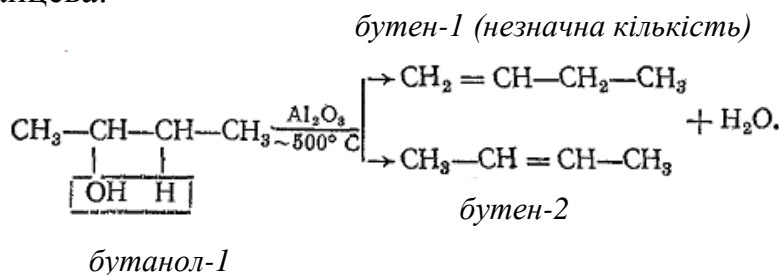
2. Відщеплення галогенів від дигалогенопохідних вуглеводнів. На дигалогенопохідні діють цинковим пилом у спиртовому розчині при нагріванні:



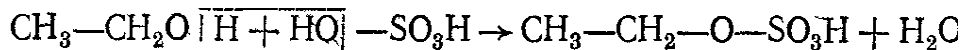
3. Відщеплення галогеноводню від моногалогенопохідних вуглеводнів. Гідроген відщеплюється від атома Карбону, сусіднього атома Карбону, сполученого з галогеном; причому від того атома Карбону, біля якого є менше атомів Гідрогену, – **правило Зайцева**:



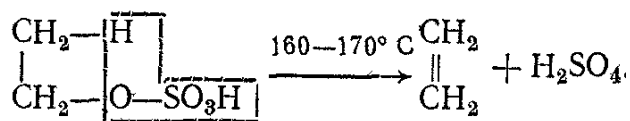
4. Відщеплення води від спиртів (реакція дегідратації). При дії на одноатомні спирти речовинами, що зв'язують воду (сульфатна кислота, цинку (II) хлорид та ін.), утворюються алкени. Реакція відбувається за правилом Зайцева:



Лабораторний спосіб добування етилену шляхом дегідратації спиртів полягає у тому, що суміш етилового спирту з концентрованою сульфатною кислотою нагрівають до температури 160-170°C. Спочатку утворюється естер – етилсульфатна кислота:



При нагріванні етилсульфатна кислота розкладається на етилен і сульфатну кислоту:

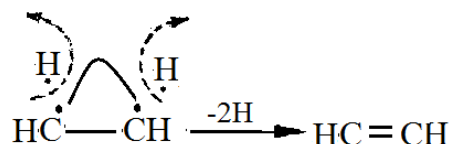


Фізичні властивості. Перші три представники гомологічного ряду Алкенів (етиленових вуглеводнів) – гази, починаючи з C₅H₁₀ –

рідини, а $C_{18}H_{36}$ і вищі алкени – тверді речовини. Із збільшенням молекулярної маси алкenu підвищуються їх температури плавлення й кипіння.

Хімічні властивості. Хімічні властивості алкенів зумовлені у першу чергу наявністю в їх молекулах подвійного карбон-карбонowego зв'язку $C=C$, який являє собою комбінацію σ - і π -зв'язків. Атоми Карбону, сполучені подвійним зв'язком, знаходяться в sp^2 -гібризованому стані.

Утворення подвійного зв'язку між атомами Карбону можна уявити собі на прикладі реакції дегідрогенізації насичених вуглеводнів. При відщепленні двох атомів Гідрогену, наприклад, від молекули етану утворюється етен. У процесі відщеплення Гідрогену від кожного з атомів Карбону етану розпаровуються дві пари електронів і утворюється другий зв'язок:



Ковалентний зв'язок, утворений цією орбіталлю, називається π -зв'язком (рис. 11):

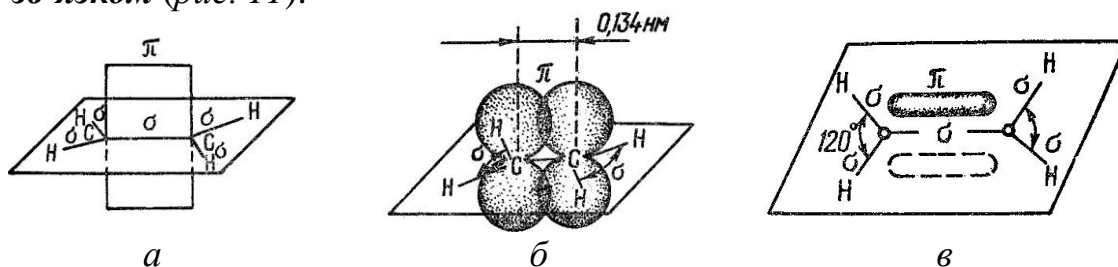


Рис. 11. Схема утворення π -зв'язку в молекулі етилену:

a – розміщення π -зв'язку в просторі; *б* – бічне перекривання хмар p -електронів; *в* – розміщення електронної хмари π -зв'язку над площиною і під площиною атомних ядер

Інші зв'язки в молекулі етену ($C-C$ і $C-H$) є σ -зв'язками (рис. 12).

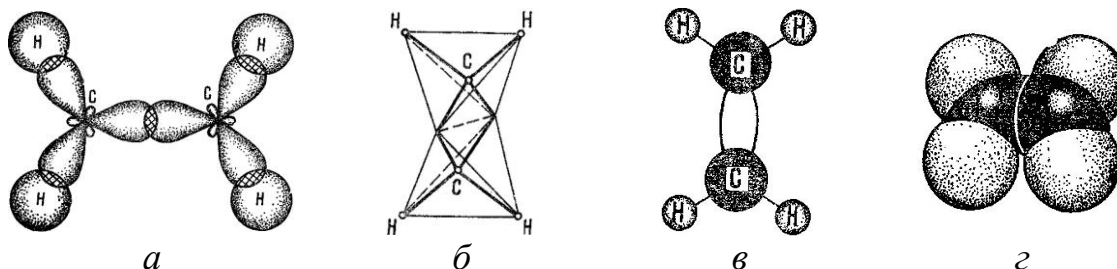


Рис. 12. Будова молекули етену:

a – розміщення σ -зв'язків у молекулі; *б* – тетраедрична модель молекули; *в* – кулестержнева модель молекули; *г* – масштабна модель молекули за Стюартом–Бріглемом

Довжина зв'язку C=C зменшується порівняно із зв'язком C—C.

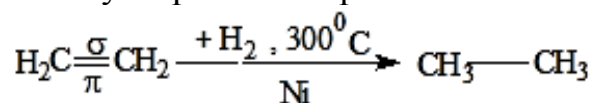
Особливістю подвійних зв'язків є те, що навколо них немає вільного обертання. Оскільки електронна густина π -зв'язку розміщена у просторі в площині, перпендикулярній до σ -зв'язку, то π -зв'язок не дає можливості вільно обертатись одній частині молекули відносно другої, сполученої з першою C=C-зв'язком. А це приводить до появи у заміщених алкенів геометричних *цис-транс*-ізомерів.

Найпростішим і типовим представником сполук з подвійним C=C-зв'язком є етен (етилен), молекула якого плоска, всі шість її атомів розміщені в просторі під кутами, близькими до 120° (рис. 11).

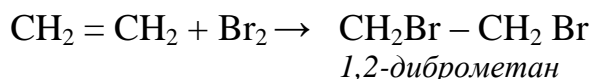
Істотною особливістю π -зв'язку молекули етену та інших алкенів є те, що максимальна електронна густина його знаходиться вище і нижче від осі зв'язку (рис. 11, б), а область перекривання 2р-орбіталей дещо менша, ніж у sp^2 -орбіталей. З цього випливає, що π -зв'язок слабкіший від σ -зв'язку. Завдяки цьому етиленовий зв'язок виявляє високу реакційну здатність. Тому для етиленових сполук характерні реакції приєднання, реакційним центром у яких є π -зв'язок.

Реакції приєднання. Найважливішим типом хімічних перетворень етиленових сполук є реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку за рахунок розриву енергетично слабкішого π -зв'язку. До зв'язку C=C можуть приєднуватися водень, галогени, галогеноводні, вода, спирти та інші реагенти (аденди). Для алкенів надзвичайно характерними є реакції електрофільного приєднання до подвійного зв'язку полярних (йонних) реагентів або реагентів, які легко поляризуються.

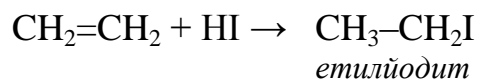
1. *Реакція гідрування.* Приєднання Гідрогену до етиленових вуглеводнів з утворенням насичених вуглеводнів відбувається при наявності каталізаторів. Під час реакції подвійний зв'язок розривається і замість σ - і π -зв'язків утворюються три σ -зв'язки:



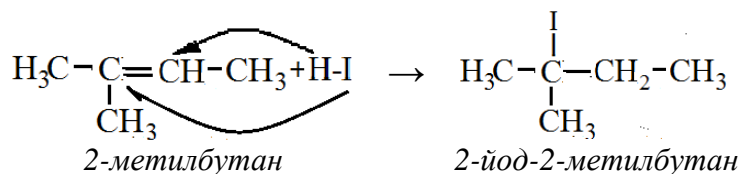
2. *Реакція галогенування.* Галогени (Cl_2 , Br_2 , I_2) приєднуються до олефінів за місцем подвійного зв'язку з утворенням дигалогенопохідних, наприклад:



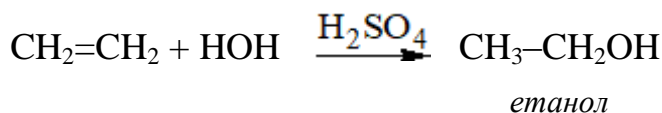
3. *Приєднання галогеноводнів.* **Правило Марковникова.** Ненасичені вуглеводні легко приєднують за місцем подвійного зв'язку галогеноводні (найлегше приєднується HI , а найважче – HCl):



У наведеній реакції немає значення, до якого атома Карбону приєднується атом Гідрогену, а до якого – атом Йоду, оскільки обидва атоми Карбону рівноцінні. Якщо ж галогеноводень приєднується до несиметричного алкену, то відбувається цей процес за **правилом Марковникова**: атом Гідрогену галогеноводню приєднується за місцем подвійного зв'язку переважно до того атома Карбону, біля якого є більше атомів Гідрогену (до найбільш гідрогенізованого), а атом галогену – до атома Карбону, біля якого їх менше або немає зовсім, наприклад:

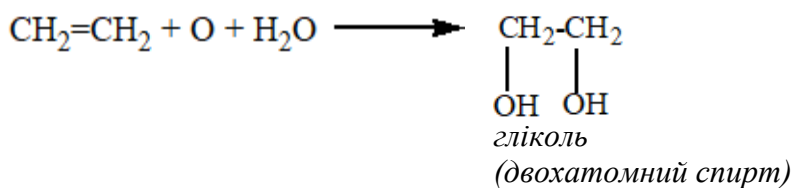


4. Реакція гідrataції (приєднання води). За звичайних умов етиленові вуглеводні не реагують з водою. А при нагріванні і наявності сульфатної кислоти реакція гідrataції відбувається з утворенням спиртів:



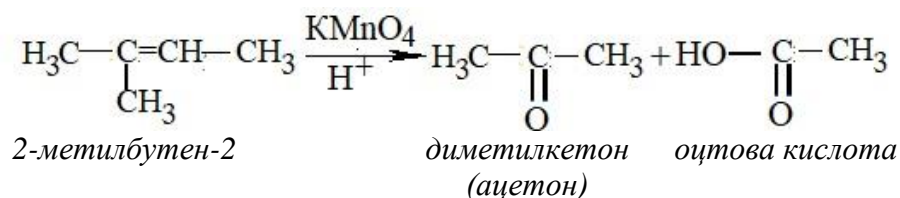
5. Реакції окиснення. При високих температурах на повітрі алкени згорають з утворенням Карбон (IV) оксиду і води.

Характерною реакцією етиленових вуглеводнів є окиснення їх на холоді водним розчином Калію (I) перманганатом у лужному або нейтральному середовищі (**реакція Вагнера**). При цьому дві гідроксильні групи, що утворюються за рахунок води і атома Оксигену Калію (I) перманганату, приєднуються до подвійного зв'язку з утворенням двохатомного спирту, наприклад:

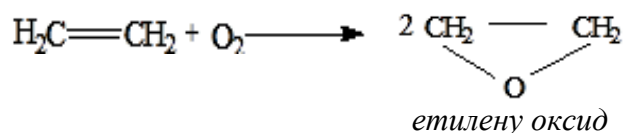


У результаті реакції розчин перманганату калію знебарвлюється або стає бурим (утворюється MnO_2 , якщо був надлишок KMnO_4). Цю реакцію часто застосовують як якісну для виявлення кратних зв'язків в органічних речовинах.

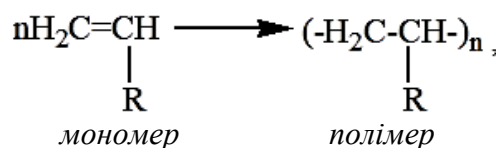
В умовах енергійного окиснення етиленових вуглеводнів (наприклад, при дії хромової H_2CrO_4 або марганцевої HMnO_4 кислоти) подвійний зв'язок повністю розривається і утворюються дві молекули кисневмісних речовин (органічні кислоти, кетони та ін.), наприклад:



Велике значення має пряме каталітичне окиснення етилену киснем повітря при наявності металічного срібла (каталізатор) при температурі 150-250°C. У результаті реакції утворюється етен оксиду – цінна вихідна речовина для синтезу багатьох органічних сполук:



Реакція полімеризації. Характерною особливістю багатьох ненасичених сполук є їх здатність вступати в реакцію полімеризації і утворювати полімери. **Полімеризацією ненасичених сполук** називають хімічну реакцію утворення полімеру (високомолекулярної сполуки) за рахунок з'єднання між собою великої кількості молекул ненасичених сполук (мономерів) ковалентними зв'язками, які виникають внаслідок розриву кратних зв'язків (π -зв'язків) у молекулах мономерів. Полімеризацію можна розглядати як своєрідне хімічне множення молекул мономерів. При полімеризації не виділяються побічні низькомолекулярні продукти. Полімеризація, наприклад, однозаміщених похідних етилену може бути зображена загальною схемою:

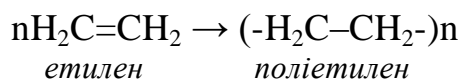


де, n – ступінь полімеризації, який може мати значення до кількох сотень тисяч одиниць. При значенні $n = 2, 3, 4 \dots 10$ сполуки називають **олігомерами** (від грец. «олігос» – небагато). Полімери знаходяться в генетичному (спорідненому) зв'язку з вихідними мономерами. Замісники R – атоми Гідрогену, Хлору або групи $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, C_2H_5- , C_6H_5- – та ін.

У хімії полімерів широко використовують також сумісну полімеризацію кількох різних мономерів, яку називають **співполімеризацією**.

Полімери, добуті методом полімеризації, називають переважно за назвою мономерів, до якої додають префікс **полі-**, що означає «багато». Наприклад, полімер, синтезований з етилену, називають поліетиленом, полімер пропілену – поліпропіленом і т. д.

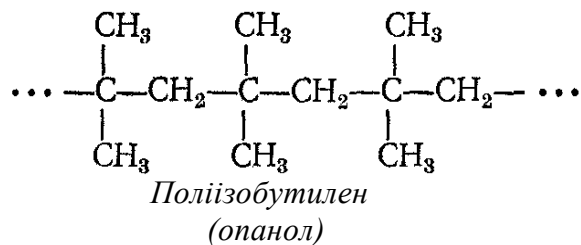
Важливого значення набула полімеризація етилену в поліетилен:



Етилен C_2H_4 – безбарвний газ з дуже слабким ледве солодкуватим запахом, горить слабкокіптявим полум'ям, що пояснюється високим вмістом у ньому Карбону. Добувають етилен переважно з газів крекінгу нафти і газів коксування кам'яного вугілля. Застосовують етилен для добування різних полімерів (поліетилену, поліхлорвінілу), розчинників (спирту, дихлоретану), антифризів (речовин, які знижують температуру замерзання води) та інших органічних речовин, а також у теплицях для прискорення досягання плодів (лимонів, помідорів тощо).

Пропілен C_3H_6 – безбарвний газ, який добувають з газів нафтопереробки. Застосовують для добування поліпропілену, ізопропілового спирту, ізопропілбензолу. Пропілен використовують також як сировину для добування гліцерину, синтетичних миючих засобів тощо.

Бутилен C_4H_8 , також входить до складу газів нафтопереробки, з яких виділяють ізобутилен. Його застосовують для добування ізопрену, який є сировиною для добування ізопренового каучуку, високоактивного пального тощо. З бутиленів нормальної будови добувають дивініл, з якого, як і з ізобутилену, полімеризацією дістають бутилкаучук і поліізобутилен:



Широко застосовується у вигляді антикорозійних захисних плівок, а також для виготовлення різних видів водонепроникної тканини та ізоляції.

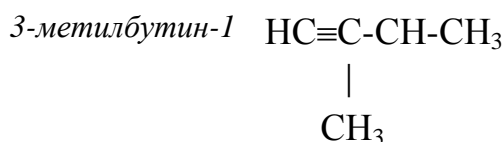
У молекулах багатьох біоорганічних сполук подвійний зв'язок є важливим фрагментом їх структури. Серед продуктів метаболізму часто трапляються ненасичені сполуки, які завдяки подвійному зв'язку виконують певну біологічну роль. До таких речовин належать різні інтермедіати обміну речовин, ненасичені вищі жирні кислоти, вітаміни, стероїди, гормони та інші іборегулятори. Велика кількість лікарських препаратів мають у своїй структурі подвійні зв'язки.

Тема 4. АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКІНИ)

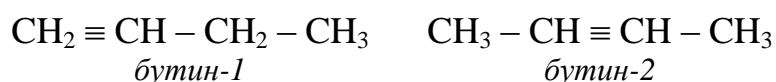
Ненасичені вуглеводні, молекули яких містять між атомами Карбону потрійний зв'язок $-C\equiv C-$, називають **ацетиленовими вуглеводнями**, або **алкінами**. Потрійний зв'язок $-C\equiv C-$ для ацетиленових, як і подвійний $>C=C<$ для етиленових вуглеводнів, ввів у органічну хімію Е. Ерленмейер у 1862 р. для збереження у цих сполуках чотиривалентності Карбону.

Загальна формула ацетиленових вуглеводнів – C_nH_{2n-2} . Першим представником гомологічного ряду алкінів є **ацетилен** $H-C\equiv C-H$. Члени гомологічного ряду алкінів, як і члени рядів алканів і алкенів, відрізняються між собою на гомологічну різницю, групу $-CH_2$.

Ізомерія. Для ацетиленових вуглеводнів характерна ізомерія за місцем потрійного зв'язку (пентин-1, пентин-2) й ізомерія вуглецевого скелету:



Номенклатура. За сучасною систематичною номенклатурою (IUPAC) назви ацетиленових вуглеводнів утворюють від назв відповідних насичених вуглеводнів з тією самою кількістю атомів Карбону шляхом заміни в їх назві суфікса **-ан** на суфікс **-ин (-ін)**. За основний вибирають найдовший карбоновий ланцюг, в який обов'язково повинен входити потрійний зв'язок. Положення потрійного зв'язку в ланцюзі позначають цифрою, яка вказує, після якого вуглецевого атома розміщений цей зв'язок, наприклад:



Ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону, який вказує положення потрійного зв'язку, одержав менший порядковий номер. Інколи для назви алкінів (ацетиленових вуглеводнів) користуються раціональною номенклатурою. За цією номенклатурою алкіни розглядають як ацетилен (*табл. 3*), у якого один або обидва атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали (алкіли).

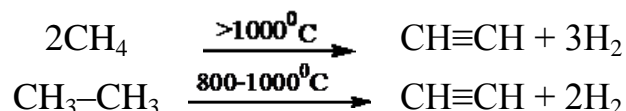
Таблиця 3

Гомологічний ряд, номенклатура та фізичні властивості алкінів

Формула	Назва за номенклатурою	
	систематичною	раціональною
$H-C\equiv C-H$	Етин	Ацетилен
$CH\equiv C-CH_3$	Пропін	Метилацетилен
$CH\equiv C-CH_2-CH_3$	Бутин-1	Етилацетилен

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	Бутин-2	Диметилацетилен
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Пентин-1	Пропілацетилен
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	Пентин-2	Метилетилацетилен

Піроліз насичених вуглеводнів. При нагріванні насичених вуглеводнів без доступу повітря до температури 800-1000°C вони перетворюються з частковим утворенням ацетилену:



Фізичні властивості. Ацетиленові вуглеводні від C_2H_2 до C_4H_6 за звичайних умов газоподібні речовини, починаючи з C_5H_8 – рідини, а $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ і вищі алкани – тверді речовини. Закономірності в зміні температур кипіння і плавлення аналогічні тим, що спостерігаються в гомологічних рядах алканів та алкенів.

Хімічні властивості. У молекулах алкінів є потрійний зв'язок – $\text{C}\equiv\text{C}$ –, утворений одним σ - і двома π -зв'язками, розміщеними у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 13). Атом Карбону при потрійному зв'язку знаходиться в третьому валентному стані, тобто йому характерна sp -гібридизація.

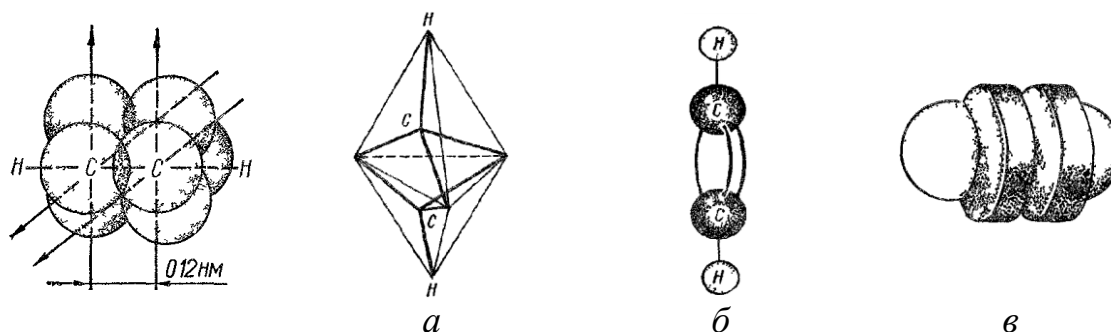
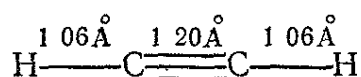


Рис. 13. Будова молекули ацетилену та перекривання p -орбіталей у молекулі ацетилену:

a – тетраедрична модель молекули; *б* – кулестержнева модель молекули; *в* – масштабна модель молекули за Стюартом–Брігглем

Довжина потрійного зв'язку в молекулі ацетилену дорівнює 1,20 А, а зв'язків між атомами Карбону і Гідрогену – 1,06 А. Валентний кут – 180° .

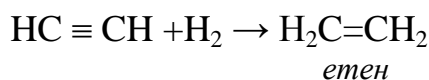


Потрійний зв'язок слабкіший, ніж подвійний і ординарний. Цим і пояснюється більша здатність алкінів вступати в реакції, ніж алкенів.

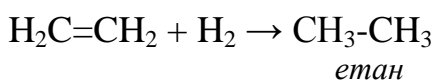
Характерними реакціями для алкінів є реакції приєднання за місцем потрійного зв'язку. При розриві одного π -зв'язку і приєднанні атомів реагенту в молекулі залишається ще один π -зв'язок (алкін перетворюється в може ще відбуватися реакція приєднання).

Реакції приєднання.

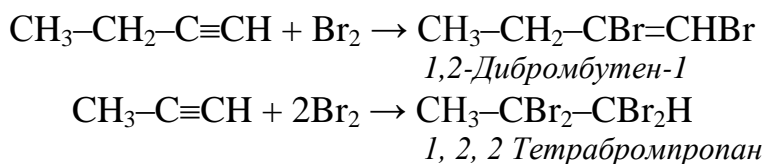
1. *Реакція гідрування (приєднання Гідрогену).* Внаслідок приєднання однієї молекули Гідрогену за місцем потрійного зв'язку алкінів утворюється етиленовий вуглеводень:



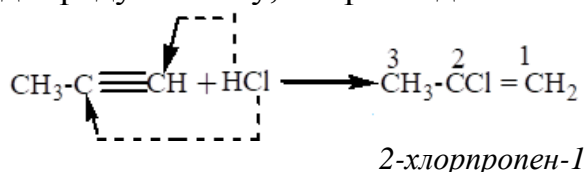
Реакція відбувається при наявності каталізаторів (Pt, Pd, Ni). При подальшому відновленні утворюється парафіновий вуглеводень:



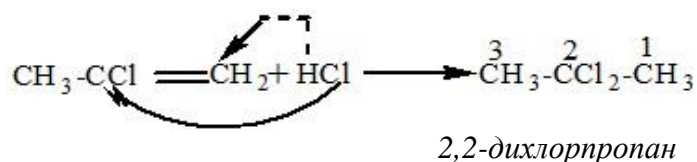
2. *Реакція галогенування (приєднання галогенів).* Галогени приєднуються за місцем потрійного зв'язку алкінів з утворенням дигалогенопохідних (приєднання однієї молекули галогену), або тетрагалогенопохідних алкінів (приєднання двох молекул галогену), наприклад:



3. *Приєднання галогеноводнів.* Галогеноводні приєднуються до алкінів за місцем потрійного зв'язку за правилом Марковникова. В результаті приєднання однієї молекули галогеноводню утворюються моногалогенопохідні ряду етилену, наприклад:

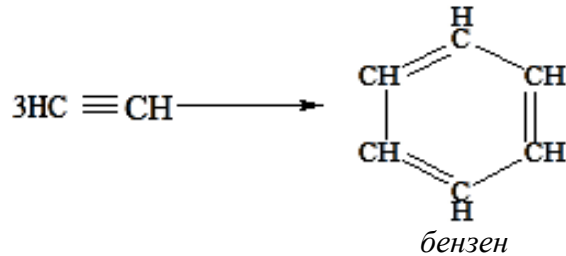


При приєднанні другої молекули галогеноводню утворюються дигалогенопохідні ряду метану:

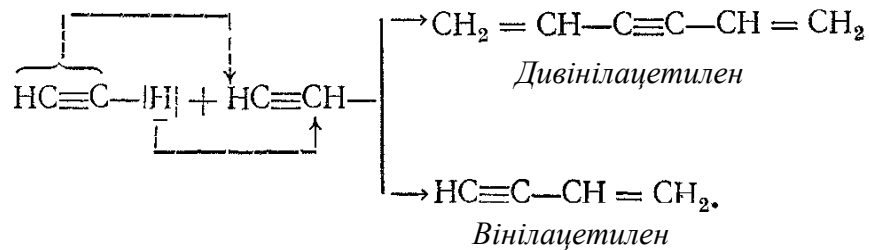


При цьому атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону (правило Марковнікова), і утворюється сполука, в молекулі якої обидва атоми галогену сполучені з одним атомом Карбону.

7. Реакції полімеризації ацетилену. Полімеризуючись, ацетилен може залежно від умов реакції утворювати цикли або прямий ланцюг. Так, при пропусканні ацетилену над нагрітим активованим вугіллям він полімеризується, утворюючи бензен (М. Д. Зелінський і Б. О. Казанський):



Внаслідок реакції димеризації і тримеризації ацетилену утворюються вінілацетилен і дивінілацетилен:

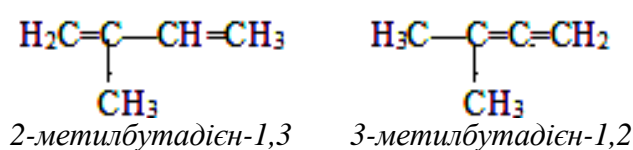


Тема 5. ДІЄНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАДІЄНИ)

Алкадієнами, або **дієновими** вуглеводнями, називаються ненасичені вуглеводні, в молекулах яких є два подвійних зв'язки. Алкадієни ізомерні відповідним алкінам і мають таку саму загальну формулу – C_nH_{2n-2} .

Номенклатура. За систематичною номенклатурою (IUPAC) назви дієнів складають з назв насичених вуглеводнів, у яких останню букву замінюють закінченням **-дієн**. Положення подвійних зв'язків позначають цифрами, що вказують, після яких вуглецевих атомів розміщені ці зв'язки. Нумерують карбоновий ланцюг так, щоб цифри, які вказують положення подвійних зв'язків, мали в номенклатурі найменше значення.

Наприклад:



Дієни називають також за історичною номенклатурою (табл. 4).

Таблиця 4

Формули, назви і константи ряду спряжених дієнів

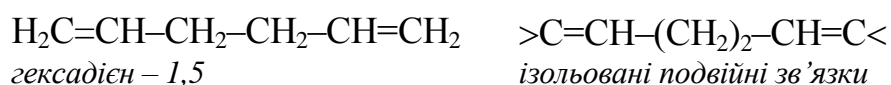
Формула	Назва за номенклатурою		Т кип. °С
	систематичною	історичною	
$H_2C=CH-CH=CH_2$	Бутадієн-1,3	Дивініл	-4,41
$H_3C-CH=CH-CH=CH_2$	Пентадієн-1,3	Піперилєн	43
$H_2C=C-CH=CH_2$ CH_3	2-Метилбутадієн-1,3	Ізопрєн	34

Залежно від взаємного розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на три групи.

I група – подвійні зв'язки знаходяться біля одного атома Карбону. Такого типу сполуки називаються дієнами з **кумуляваним** типом зв'язку: $>C=C=C<$.

Вони нестійкі і легко перегруповуються в алкіни. Найпростішим представником дієнових вуглеводнів з кумульованими подвійними зв'язками є алєн $H_2C=C=CH_2$, тому цю групу дієнових вуглеводнів називають ще **алєнами**.

II група – подвійні зв'язки відокремлені двома і більше простими зв'язками. Такі дієни називають **ізолюваними**:



Дієни з кумульованими та ізольованими подвійними зв'язками мають властивості, близькі до властивостей алкенів. Вони легко вступають в реакції приєднання.

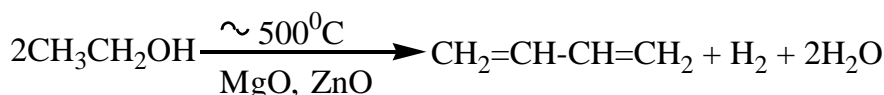
III група – подвійні зв'язки відокремлені один від одного одним простим зв'язком. Такі вуглеводні називають *спряженими*, або *кон'югованими*, наприклад:



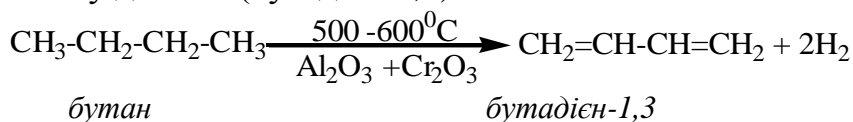
спряжені алкадієни посідають важливе місце в біологічній хімії, бо вони являють собою фрагменти молекул вітамінів А, Е та інших полієнових сполук.

Бутадієн-1,3 (дивініл) раніше добували за способом С. В. Лебедева з етилового спирту.

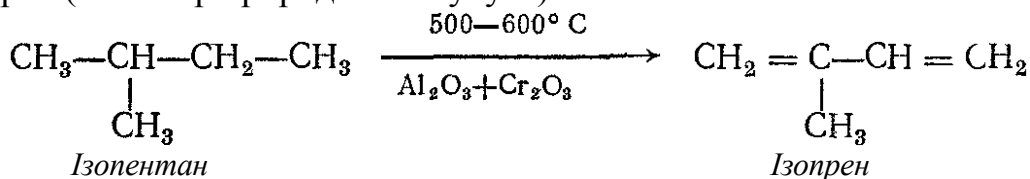
Якщо пропускати пари спирту над каталізаторами, що містять оксиди Zn, Mg, Al при нагріванні до 400-500°C, то відбуваються складні процеси дегідратації і дегідрування, в результаті яких утворюється дивініл:



Тепер дивініл добувають з нафтових попутних газів або газів крекінгу нафти, в яких є насичені вуглеводні, що містять чотири і п'ять атомів Карбону в молекулі. Реакцією каталітичного дегідрування їх перетворюють у дивініл (бутадієн-1,3).



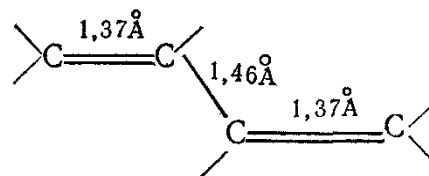
Ізопентан в результаті аналогічної реакції перетворюється на ізопрен (мономер природного каучука):



Фізичні властивості. Бутадієн-1,3 – безбарвний газ з температурою кипіння – 4,5°C; ізопрен – рідина з температурою кипіння +34,1°C.

Хімічні властивості дієнових вуглеводнів зі спряженими зв'язками. Спряження.

Сучасні електронні уявлення дають обґрунтовані пояснення теорії спряжених подвійних зв'язків.



Відстань між атомами Карбону, з'єднаними подвійним зв'язком, приблизно дорівнює відстані між атомами Карбону в етені (1,32 Å). Відстань між атомами Карбону C₂ і C₃ дорівнює 1,46 Å. Вона дещо менша за довжину звичайного σ-зв'язку (1,54 Å) і наближається до подвійного зв'язку. Усі атоми молекули бутадієну розміщені в одній площині і всі валентні кути дорівнюють 120°. π-Зв'язки розміщені у площині, перпендикулярній площині, в якій розміщені всі атоми молекули. Розглянемо схему перекривання електронних p-орбіталей у молекулі дивінілу (рис. 14).

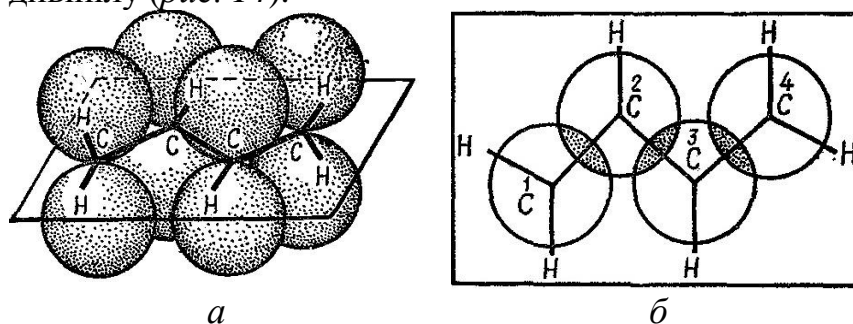
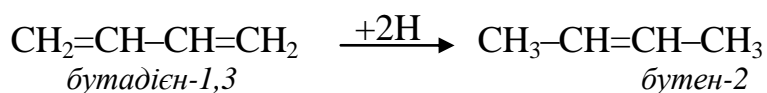


Рис. 14. Схематичне зображення будови молекули бутадієну-1,3 (а) і вигляд молекули зверху (б)

p-Орбіталі в молекулі дивінілу перекриваються з утворенням π-зв'язку не тільки між атомами C₁ і C₂ та C₃ і C₄, а й між атомами C₂ і C₃. Тому між цими атомами також виникає π-зв'язок. Отже, по всій системі спряжених зв'язків утворюється єдина π-електронна хмара з найбільшою густиною між атомами C₁ і C₂ та C₃ і C₄ і дещо меншою між атомами C₂ і C₃. У такій системі всі зв'язки деякою мірою рівноцінні. Така взаємодія двох сусідніх π-зв'язків називається *спряженням*. Спряження являє собою ніби доповнюючу взаємодію між атомами Карбону C₂ і C₃, внаслідок чого зв'язки між атомами Карбону C₁ і C₂ та C₃ і C₄ подовжуються, а зв'язок між атомами C₂ і C₃ скорочується. У спряжених системах π-електрони утворюють загальну для всієї молекули π-електронну хмару, а тому під час дії реагентів спряжені подвійні зв'язки проявляють себе як єдина ненасичена система.

Реакції приєднання. Характерною особливістю дієнових вуглеводнів із спряженими подвійними зв'язками є здатність їх вступати в реакції приєднання у положеннях 1,4. При цьому між другим і третім атомами Карбону виникає новий подвійний зв'язок. В залежності від реагента та умов реакції можуть утворюватись продукти реакції 1,2-приєднання, при цьому другий подвійний зв'язок залишається незайманим.

1. Гідронування. Атомарний Гідроген приєднується до дивінілу переважно в 1,4-положеннях, утворюючи бутен-2:



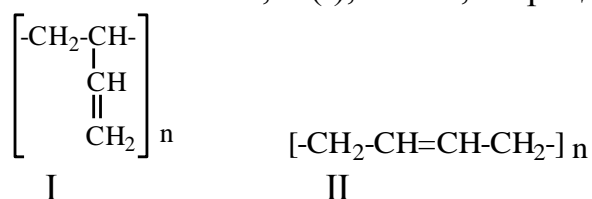
Натуральний каучук використовують для виробництва шин, гумово-технічних виробів, побутових і медичних гумових виробів, також у вигляді латексу. Гутаперча, як і натуральний каучук, вулканізується (при наявності прискорювачів) з утворенням міцних вулканізаторів. Вулканізована гутаперча – добрий діелектрик, стійка до дії води, кислот, може розтягуватися до 500-550%. Її застосовують для гумування хімічної апаратури, у виробництві клеїв. Найпоширеніший виріб медичної промисловості, отриманий з використання каучуку, – це пластр. Він є сумішшю каучуку, лікарських і супутніх речовин.

Справді життєво важливими виробами з каучуку можна назвати імплантати людських органів. Застосування каучуку в їхньому виробництві почалося порівняно недавно і стало початком нової ери в розвитку медицини.

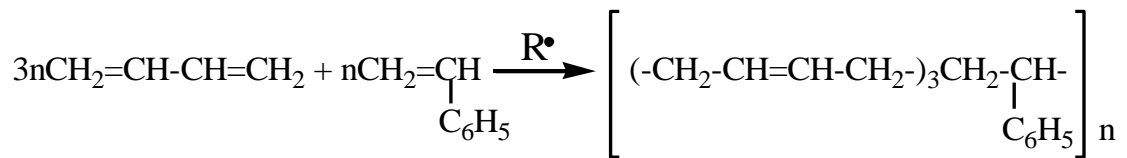
Імплантатами трахеї виступають матеріали з поліакрилатів, полісилоксанів, поліамідів. Штучне серце і його частини роблять з поліуретанів і поліоксиланів. Поліетилен і поліпропілен є матеріалом для виробництва імплантатів частин стравоходу, а полівінілхлорид є основним компонентом імплантатів інших частин травної системи. Штучні кровоносні судини виробляються з поліетилентерефталату, політетрафторетилену і поліпропілену. Знайти людям з обмеженими можливостями нові кістки і суглоби допомагають поліакрилати, поліаміди, поліуретани.

Синтетичні каучуки (СК). Перше в світі велике промислове виробництво СК було організоване в СРСР у 1930 р. на основі методу, розробленого С. В. Лебедевим. Як вихідний дієн був використаний дивініл, з якого каталітичною полімеризацією добули синтетичний каучук бутадієновий (СКБ). У сучасній промисловості в усьому світі СК добувають переважно полімеризацією дивінілу, ізопрену, хлоропрену та деяких інших спряжених дієнів, а також їх співполімеризацією з такими мономерами, як стирол, акрилонітрил, ізобутилен тощо. СК, як і натуральний каучук, можуть вулканізуватися і перетворюватися при цьому на гуму.

З дивінілу, залежно від умов полімеризації утворюється полібутадиєн, який містить ланки як 1,2- (I), так і 1, 4-приєднання (II):

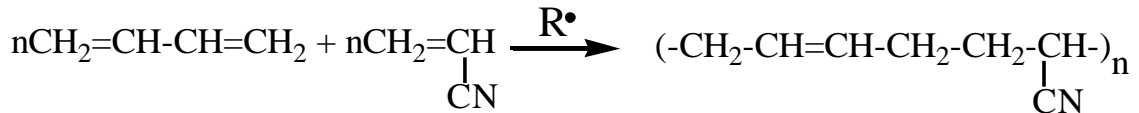


У великих кількостях добувають співполімери дивінілу (3 частини) з стиролом (1 частина). Співполімеризацію ведуть під впливом радикальних ініціаторів:



У результаті утворюється бутадієн-стирольний каучук (СКС – синтетичний каучук стирольний), який використовують для виготовлення взуття та різних гумових виробів.

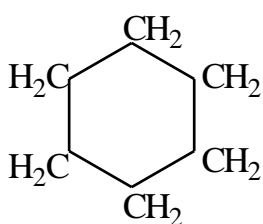
Радикальною співполімеризацією дивінілу з акрилонітрилом добувають бутадієн-нітрильний каучук (СКН – синтетичний каучук нітрильний):



У СКН бутадієн приєднує акрилонітрил в основному в положеннях 1,4. СКН – каучук спеціального призначення. Він має високу масло- і бензостійкість, стійкий до нагрівання. Його використовують для виготовлення масло- і бензостійких шлангів, м'яких гум. У вигляді латексу СКН використовують при виробництві паперу і нетканих текстильних виробів.

Біологічними представниками алкадієнів є і ненасичені жирні кислоти з двома подвійними зв'язками, що переважно входять до складу біологічно важливих класів складних ліпідів, які утворюють основу біомембран та являють собою попередниками в синтезі ендогенних фізіологічно активних речовин.

Тема 6. ЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (ЦИКЛОАЛКАНИ)



Циклічними називаються вуглеводні із замкненим кільцевим ланцюгом вуглецевих атомів. Прикладом їх може бути циклогексан. Структурна формула його має вигляд шестичленного кільця:

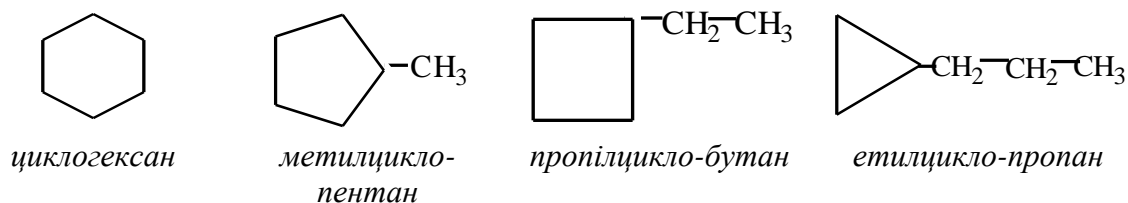
Основними групами циклічних вуглеводнів є:

- 1) циклопарафіни;
- 2) циклічні терпени;
- 3) ароматичні вуглеводні.

Циклоалканами називаються циклічні вуглеводні з загальною формулою C_nH_{2n} . Оскільки за властивостями ці сполуки подібні до алканів (парафінів) з відкритими карбон-карбонними зв'язками, тому їх називають ще *циклопарафінами*. У літературі можна зустріти ще одну їх назву – *аліциклічні сполуки*.

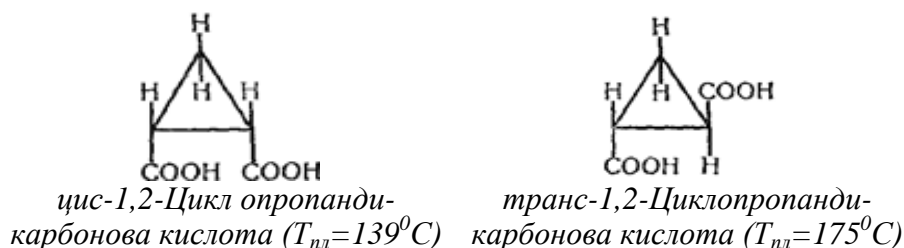
Ізомерія. Для циклоалканів можливі кілька видів ізомерії.

Структурна ізомерія. Структурна ізомерія циклоалканів може бути зумовлена різною величиною циклу або замісників у циклі, положенням і будовою замісників у циклі. Наприклад, циклогексан, метилциклопентан, етилциклобутан і пропілциклопропан мають однакову загальну формулу C_6H_{12} і є структурними ізомерами. Ізомерія їх пов'язана з різною величиною циклу:



Для циклопарафінів, у циклі яких міститься два замісники, можлива також геометрична і оптична ізомерія.

Геометрична (цис-, транс-ізомерія) властива циклопарафінам, у молекулах яких замісники розміщені біля різних атомів Карбону циклу. Причиною геометричної ізомерії в цьому випадку є різне розміщення замісників у просторі відносно площини циклу. Замісники в молекулах циклопарафінів можуть розміщуватися у просторі як з одного боку циклу, так і з різних його боків. Наприклад, 1,2-циклопропандикарбонова кислота, 1,3-диметилциклобутан та інші двозаміщені циклопарафіни існують у вигляді двох геометричних ізомерів, які відрізняються за фізичними і хімічними властивостями:



Теорія напруженості у циклах. Теорію напруженості у циклах запропонував у 1885 р. німецький хімік А. Байєр. Відхилення валентних зв'язків атома Карбону від напрямів до вершин правильного тетраедра, тобто від кута $109^{\circ}28'$, є мірою напруженості у циклі і зумовлює його стійкість. Велике відхилення від нормального кута призводить до значної напруженості у циклі і легкості його розриву (рис. 15).

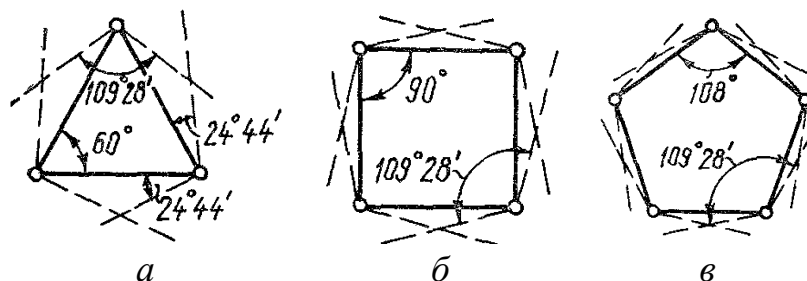


Рис. 15. Схема розміщення валентних зв'язків у циклоалканах:
a – циклопропан, *б* – циклобутан, *в* – циклопентан

Найбільше напруження у циклі циклопропану, найменше – у циклі циклопентану. Доведено, що, починаючи з шестичленного циклу, атоми Карбону містяться не в одній, а в різних площинах, тому можуть утворюватися великі цикли без відхилення напрямів валентностей атомів Карбону від нормальних. Так, молекула циклогексану може перебувати у двох так званих конформаціях: у формі крісла і у формі ванни (рис. 16). В обох випадках кути між напрямками валентних зв'язків рівні $109^{\circ}28'$. Тому кільце циклогексану досить стійке.

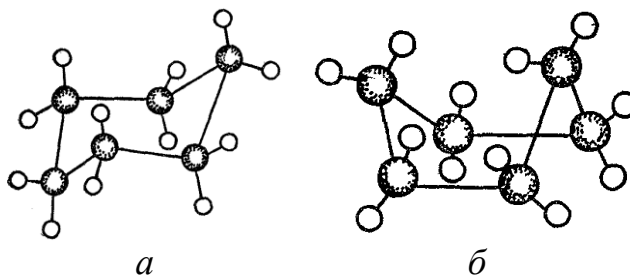
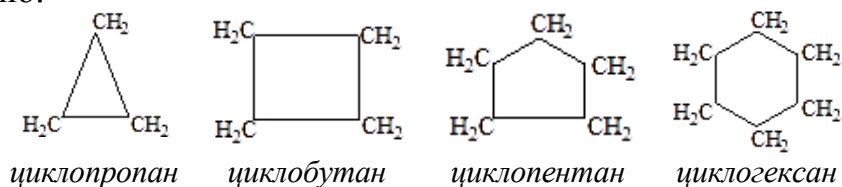


Рис. 16. Конформації молекули циклогексану:
a – форма крісла; *б* – форма ванни

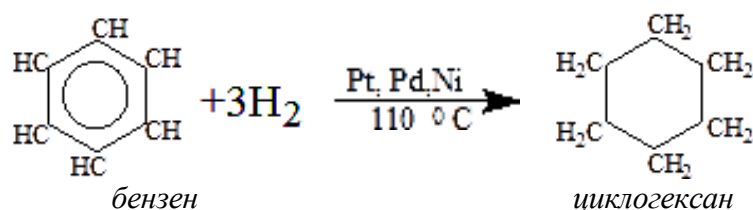
Номенклатура. Назву циклоалканів з одним циклом утворюють додаванням префіксу **цикло-** до назви відповідного насиченого вуглеводню:



Циклопарафінові вуглеводні вперше були виділені В. В. Марковниковим з нафти (тому вони ще мають назву нафтени). Дослідження показали, що до складу вуглеводнів, виділених з різних нафт України, входить близько 30-45% нафтових вуглеводнів, основну масу яких складають циклопентан C_5H_{10} і циклогексан C_6H_{12} . Багато похідних циклопарафінів міститься в рослинах, вони відіграють дуже важливу роль у природі і житті людини.

Крім виділення циклопарафінів з природних джерел, їх можна добувати синтетичними способами.

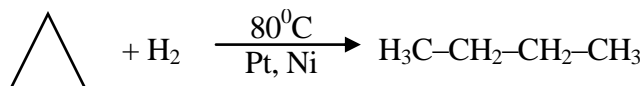
Гідрування ароматичних вуглеводнів (М. Д. Зелінський). Циклогексан і його гомологи добувають гідруванням бензену і його похідних:



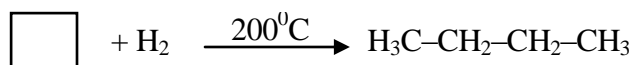
Фізичні властивості. Фізичні властивості циклоалканів майже не відрізняються від властивостей алканів. Циклопропан і циклобутан – гази, циклопентан і циклогексан – рідини, вищі циклопарафіни – тверді речовини.

Хімічні властивості. Хімічні властивості циклоалканів в основному визначаються розміром циклу. Три- і чотиричленні цикли нестійкі і легко руйнуються. Тому для них характерні реакції приєднання, які супроводжуються розривом циклу. При цьому циклопропан і циклобутан та їхні похідні в хімічних реакціях виявляють властивості, подібні до властивостей етиленових сполук. П'яти-, шестичленні та вищі цикли стійкі і тому хімічні властивості циклопентану, циклогексану і вищих циклопарафінів подібні до властивостей насичених вуглеводнів. Для таких циклоалканів характерні реакції заміщення, які відбуваються без розриву циклу молекули.

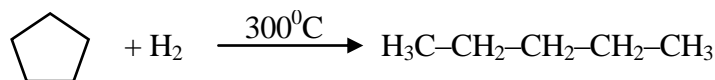
1. Реакція гідрування. Циклопропан при наявності каталізаторів (Pt, Ni) і температурі 80°C легко приєднує Гідроген. При цьому тричленне кільце його молекули розривається і утворюється пропан:



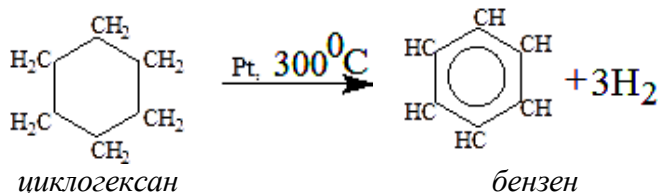
Циклобутан при каталітичному гідруванні також приєднує Гідроген і перетворюється на н-бутан. Проте для розриву циклобутанового кільця необхідна вища температура:



П'ятичленні цикли стійкі і розриваються важко. Тому циклопентан і його гомологи взаємодіють з воднем тільки при високих температурах. Продуктами таких реакцій також є алкани:

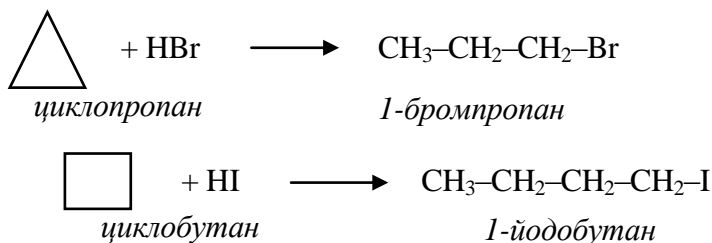


Циклогексан і його гомологи при нагріванні з каталізаторами (Pt, Pd тощо) піддаються дегідруванню і перетворюються на бензен або його гомологи. Наприклад:



Ця реакція стала основою методу ароматизації циклопарафінових сортів нафти.

2. *Реакції з галогеноводнями.* Циклопарафіни з малими циклами приєднують галогеноводні, а також інші сильні кислоти. Цикли їх молекул при цьому розриваються і утворюються відповідні галогенопохідні насичених вуглеводнів:



Циклопентан, циклогексан та циклопарафіни з більшою кількістю атомів Карбону у циклі з галогеноводнями не взаємодіють.

Циклопропан використовується в анестезії як засіб для загального наркозу під час хірургічних операцій.

Ремантадин – амінопохідна трициклічної системи адамантану. Застосовують як один із небагатьох відомих антивірусних засобів.

Тема 7. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

Ароматичними вуглеводнями – звичайно називають карбоциклічні сполуки, у молекулах яких є особливе циклічне з'єднання з шести атомів Карбону – **бензольне ядро**.

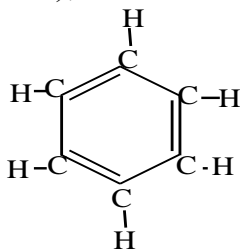
Назва «ароматичні вуглеводні» виникла на початку розвитку органічної хімії. До групи ароматичних вуглеводнів відносили речовини, які добували з природних смол, бальзамів і ефірних масел, що мали приємний запах (аромат). Потім виявилось, що основою молекул ряду цих сполук є ядро вуглеводню бензену. Тому ароматичними сполуками почали називати всі сполуки, які є похідними бензену. Тепер до ароматичних вуглеводнів (сполук) відносять, крім бензену, всі карбоциклічні сполуки, що мають «бензольний» характер.

Ароматичні сполуки поділяють на три основні групи:

- 1) вуглеводні з одним бензеновим ядром (циклом);
- 2) багатоядерні вуглеводні з конденсованими бензольними ядрами (циклами);
- 3) багатоядерні вуглеводні з неконденсованими бензеновими ядрами (циклами).

Ароматичні вуглеводні з одним бензеновим ядром. Загальна формула групи вуглеводнів з одним ядром C_nH_{2n-6} . Найпростішим представником ароматичних вуглеводнів з одним ядром є бензен C_6H_6 .

Будова молекули бензену. Молекула бензену складається з шести атомів Карбону і шести атомів Гідрогену. Атоми Карбону утворюють кільце у вигляді правильного шестикутника. Формулу бензену, запропоновану А. Кекуле (1865), можна подати так:



Однак така формула не повністю відбиває властивості бензену. Тому А. Кекуле висловив гіпотезу, що зв'язки в молекулі бензену не зафіксовані у певному положенні. На основі сучасних знань про електронну будову атома Карбону встановлено, що молекула бензену являє собою правильний плоский шестикутник, шість атомів Карбону якого перебувають у стані **sp²-гібридизації**. Кожний атом Карбону утворює три σ-зв'язки: два – з сусідніми атомами Карбону, а третій – з атомом Гідрогену. Ці зв'язки лежать в одній площині і направлені під кутами 120°. Крім того, кожен атом Карбону зв'язаний з двома сусідніми атомами Карбону π-зв'язками (рис. 17, а і б). Отже, атоми Карбону в молекулі бензену зв'язані між собою одним σ- і одним π-

зв'язком. Довжина такого зв'язку дорівнює 0,14 нм. Він коротший за простий C–C – зв'язок (0,15 нм) і довший за подвійний C=C – зв'язок (0,13 нм) у ненасичених вуглеводнів.

Густина електронних хмар у р-електронів, що утворюють π -зв'язки в молекулі бензену, рівномірно розподілена по всій молекулі, і р-електрони усупільнені всіма карбовоними атомами ядра з утворенням єдиної електронної хмари, розташованої над і під кільцем (ароматичний електронний секстет) (рис. 17, в).

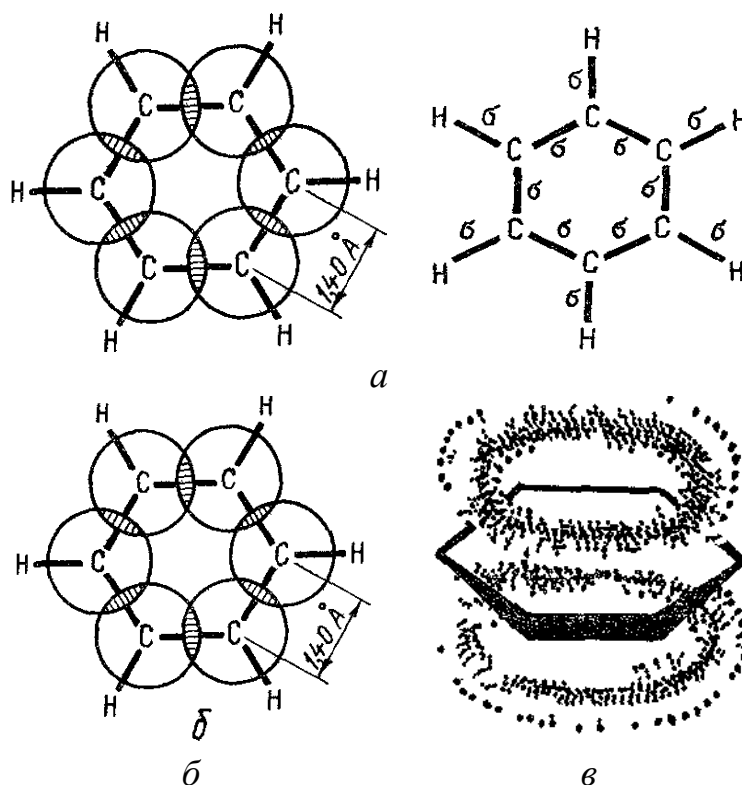


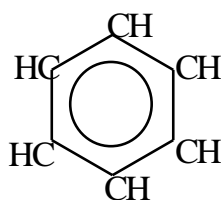
Рис. 17. Схема утворення σ - і π -зв'язків у молекулі бензолу:

a – утворення σ -зв'язків; *б* – утворення π -зв'язків;

в – єдина електронна хмара р-електронів, розміщена над і під кільцем (ароматичний електронний секстет)

Таке розташування електронних хмар бензенового ядра зумовлює спряження і надає молекулі особливої стійкості. Якщо в ароматичному ядрі система спряження розривається, то ароматичність зникає.

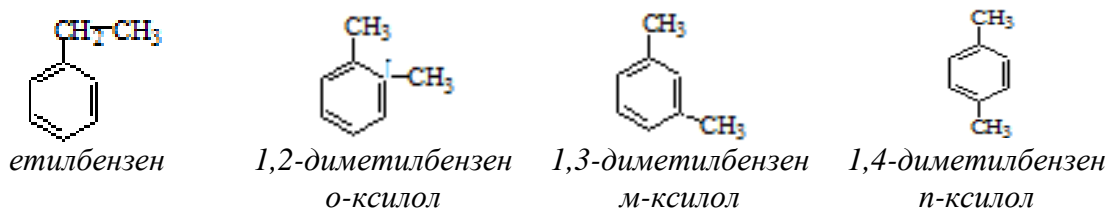
В останній час для позначення молекули бензену використовують формулу, де у шестикутник вписана окружність, намагаючись показати рівноцінність всіх зв'язків:



Хоча ця формула більш точно відображає будову молекули бензену, формула Кекуле продовжує широко застосовуватись. Але, користуючись нею, не треба забувати про її недоліки.

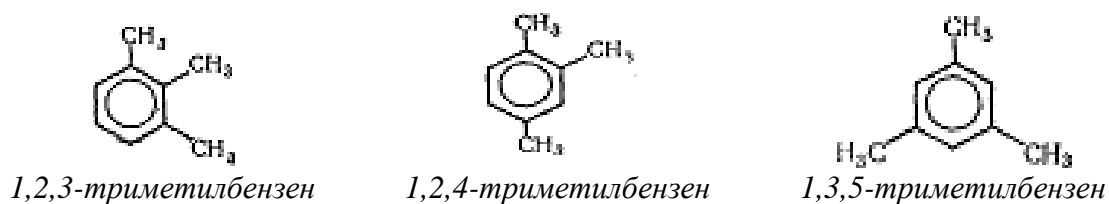
Ізомерія. Ізомерія гомологів і похідних бензену зумовлена ізомерією радикалів (замісників), їх кількістю та положенням у бензеновому ядрі. Сам бензен ізомерів не має, оскільки всі шість атомів Гідрогену в його молекулі рівноцінні. При введенні в бензенове ядро замість атома Гідрогену алкільного радикала або будь-якого іншого атома чи групи атомів можливе існування тільки одного продукту заміщення, тому що всі шість положень у бензеновому ядрі рівноцінні.

Перший гомолог бензену – метилбензен, або толуен $C_6H_5-CH_3$, ізомерів не має, як і всі інші однозаміщені похідні. Другий гомолог C_8H_{10} може мати чотири ізомери:



Ізомерія двозаміщених бензену пов'язана з положенням замісників, а також ізомерією самих радикалів і їх величиною. Двозаміщені бензену можуть мати замісники 1,2-(орто-), 1,3-(мета) і 1,4 (пара-) положеннях. Наприклад, диметилбензен (ксилол) існує у вигляді таких ізомерів: 1,2-диметилбензен (о-ксилол), 1,3-диметилбензен (м-ксилол), 1,4-диметилбензен (п-ксилол).

Заміщені бензену з трьома однаковими замісниками існують у вигляді трьох ізомерів. Наприклад, для триметилбензену вони мають таку будову:

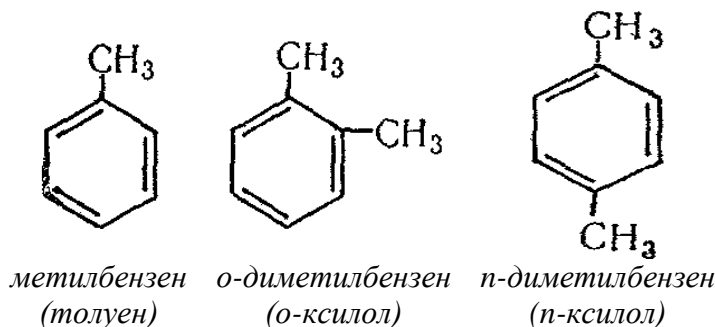


Номенклатура. Ароматичні вуглеводні називають як за історичною (толуол, ксилол, кумол і т.д.), так і за систематичною номенклатурою.

За раціональною номенклатурою ароматичні вуглеводні ряду бензену називають як похідні бензену, а до назви «бензен» додають назву радикалів, які замістили у молекулі бензену атоми Гідрогену. Вуглеводень $C_6H_5-CH_3$ називають метилбензеном, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ – метилетилбензеном. Якщо в бензеновому ядрі є два замісники, то їх взаємне розміщення у молекулі позначають грецькими словами **орто-**, **пара-**, **мета-**. Якщо в молекулі бензену атоми Гідрогену заміщені біля

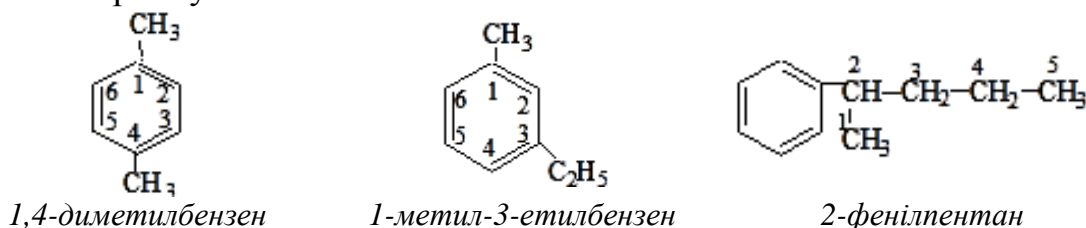
сусідніх атомів Карбону, то його називають *орто*-сполукою, якщо біля атомів, що лежать один напроти другого, – *пара*-сполукою і, якщо біля атомів, відокремлених один від одного одним атомом Карбону, – *мета*-сполукою.

Звичайно в назвах ставлять тільки перші букви цих слів *о*-, *п*-, *м*-. Деякі гомологи бензену мають емпіричні назви, наприклад:



Залишки ароматичних вуглеводнів (радикали) мають загальну назву *арили*, подібно до назв радикалів насичених вуглеводнів (алкілів).

За номенклатурою IUPAC (систематичною) вуглеводні ряду бензену називають, виходячи з назви бензену, а бічні ланцюги в ньому позначають як замісники. Атоми Карбону в ядрі нумерують, починаючи з атома, біля якого є замісник з найменшою кількістю атомів Карбону:

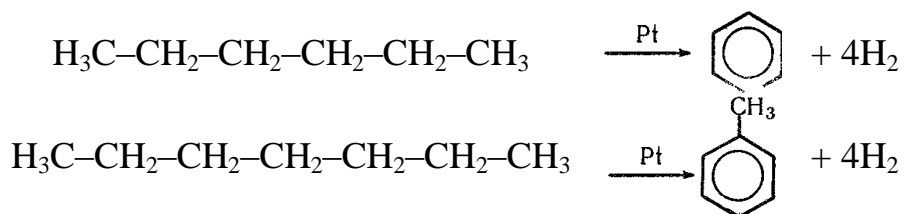


Радикали ароматичних вуглеводнів, які найчастіше трапляються, називають так: *феніл* C_6H_5- , *толіл* (*о*-, *п*-, *м*-) $CH_3-C_6H_4-$, *бензил* $C_6H_5-CH_2-$.

Ароматичні вуглеводні добувають в основному при сухій перегонці кам'яного вугілля (коксованні). У коксовому газі, що утворюється при цьому, міститься 25-35 г/м³ суміші ароматичних вуглеводнів приблизно такого складу: 70-80% бензену, 16-20% толуену, 5% ксилолів та 2% інших сполук. Виділяють їх фракціонуванням кам'яновугільної смоли, яка утворюється при охолодженні коксового газу. Саме таким способом добувають близько 90% бензену. Другим важливим джерелом ароматичних вуглеводнів є нафта, в якій їх міститься 15-60%.

Ароматичні вуглеводні з нафти добувають її перегонкою і піролізом (нагріванням до 700-800°C). У результаті піролізу з нафти добувають 15-18% ароматичних вуглеводнів.

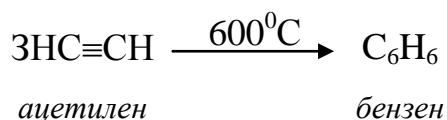
Промислове значення для добування бензену і його гомологів має *ароматизація циклопарафінів і алканів нафти*. Принципи ароматизації нафти розробили вчені М. Д. Зелінський, Б. О. Казанський, А. Ф. Плате. Так, з н-гексану за таких умов утворюється бензен, а з н-гептану – толуен:



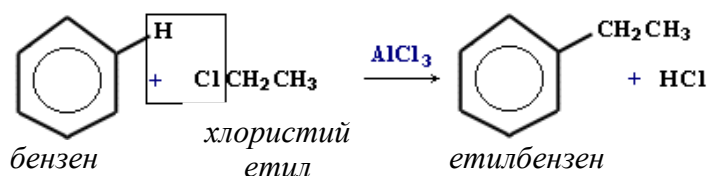
Після такої дегідроциклізації вміст ароматичних вуглеводнів у нафті підвищується до 50%.

Існують і синтетичні способи добування вуглеводнів ряду бензену.

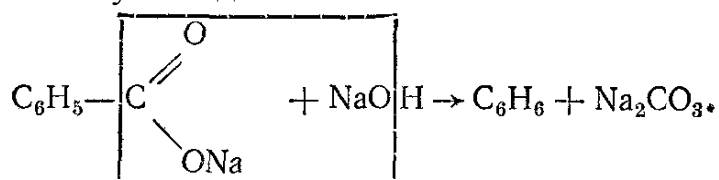
1. Синтез із ацетилену. При пропусканні ацетилену над нагрітим активованим вугіллям утворюється бензен (М. Д. Зелінський і Б. О. Казанський):



2. Алкілування ароматичних вуглеводнів (реакція Фріделя–Крафтса). Синтез із ароматичних вуглеводнів і галогенепохідних алканів при наявності каталізаторів:



3. Синтез із солей ароматичних кислот. При нагріванні сухих ароматичних кислот з натронним вапном відбувається розкладання солей з утворенням вуглеводнів:



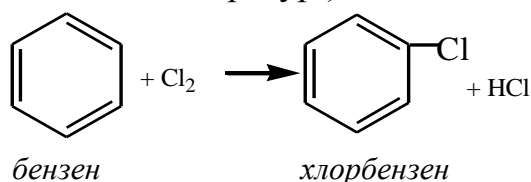
Фізичні властивості. Бензен і його гомологи, як правило, – безбарвні рідини, які сильно заломлюють світло. Іноді це тверді речовини. Вони мають специфічний запах. Температури їх кипіння дещо вищі, ніж температури кипіння насичених вуглеводнів з такою ж самою кількістю вуглецевих атомів.

Хімічні властивості. Найважливішими спільними властивостями ароматичних вуглеводнів є їхня здатність до реакцій заміщення і міцність бензенового ядра. Хоча бен

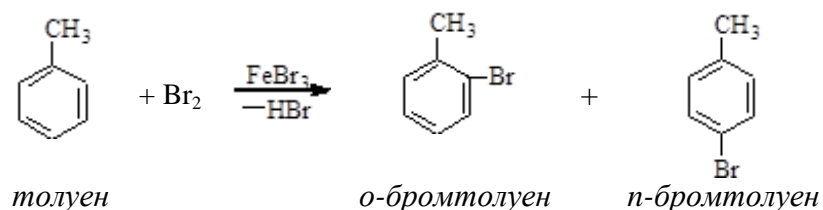
зен і його гомологи є ненасиченими вуглеводнями, однак у реакціях ненасичений характер їх не виявляється. Хімічні реакції ароматичних вуглеводнів можна поділити на три групи: реакції заміщення, реакції приєднання і реакції окиснення.

Реакції електрофільного заміщення. Для сполук ароматичного характеру, що мають замкнуту π -електронну систему, найбільш характерними є реакції з електрофільними агентами: галогенування, нітрування, сульфування, реакція Фріделя–Крафтса та ін.

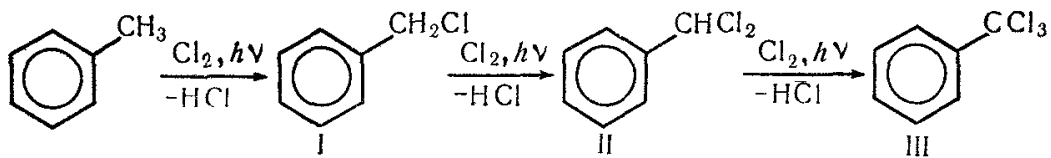
4. Заміщення атома Гідрогену атомами галогенів. При наявності каталізаторів (FeCl_3 , AlCl_3) атоми Хлору і Брому не приєднуються до бензену, а заміщують атоми Гідрогену в його молекулі (реакція відбувається при кімнатній температурі):



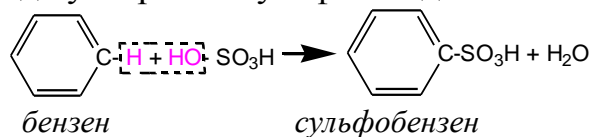
Толуен та інші алкільні гомологи бензену можуть реагувати з галогенами як з участю атомів Гідрогену бензенового ядра, так і з участю атомів Гідрогену бічної алкільної групи. Хлорування і бромовання толуену при наявності каталізаторів FeBr_3 , AlCl_3 та інших відбувається з участю атомів Гідрогену бензенового ядра. Оскільки метильна група є орієтантом першого роду, то в процесі галогенування утворюється суміш *орто*- і *пара*-галогенотолуолів:



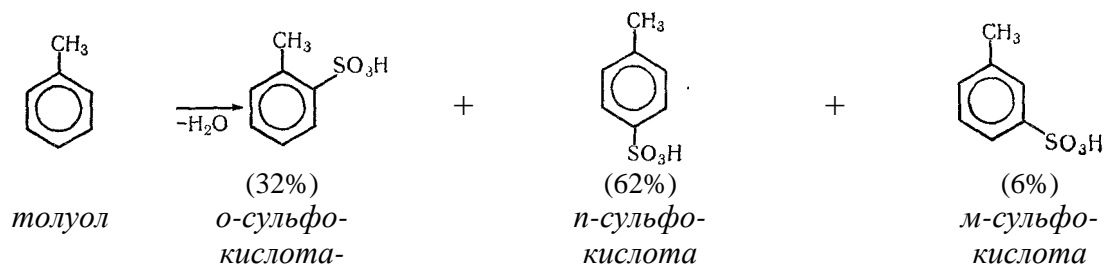
При нагріванні і опроміненні УФ-світлом ($h\nu$) або при наявності радикальних реагентів галогенування гомологів бензену відбувається за радикальним механізмом у бічному вуглеводневому радикалі. Так, при хлоруванні толуену за цих умов відбувається поступове заміщення атомів Гідрогену метильної групи на Хлор з утворенням спочатку хлористого бензилу (I), який потім хлорується в хлористий бензиліден (II), а він у подальшому – в трихлорметилбензен, або бензолтрихлорид (III):



5. Реакція сульфування. Заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі залишком сульфатної кислоти – сульфогрупою – SO_3H – приводить до утворення сульфопохідних:

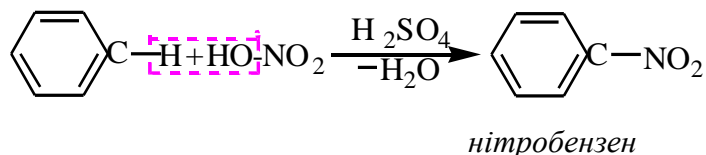


Алкілбензени сульфуються значно легше, ніж бензен, і утворюють суміш переважно *орто*- і *пара*-алкілсульфобензенів. Толуен, наприклад, при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 утворює толуолсульфоїкислоти:



Ароматичні сульфоїкислоти мають різноманітне застосування. Вони є основою для одержання поверхнево-активних речовин, миючих засобів, їх використовують для виробництва розчинних у воді барвників, дубильних речовин, йонообмінних смол тощо.

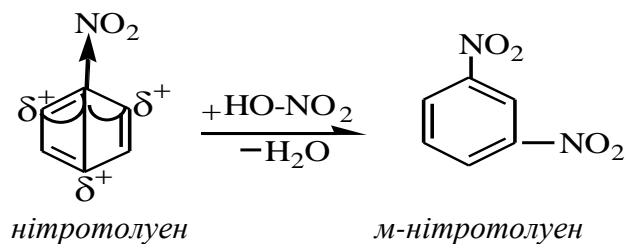
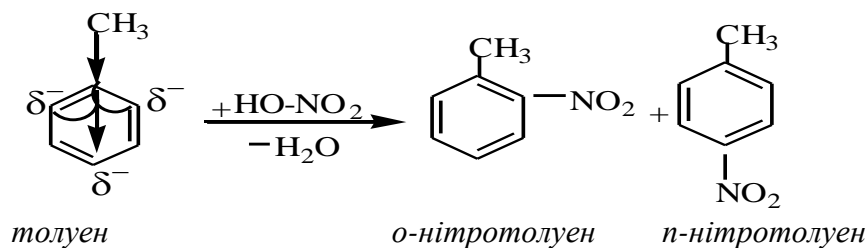
б. Реакція нітрування. Нітрування ароматичних сполук звичайно проводять сумішшю нітратної і сульфатної кислот:



Правила орієнтації при електрофільному заміщенні у бензеновому ядрі. Кожний замісник у бензеновому ядрі має певну спрямовуючу (або орієнтуючу) дію. На основі експериментальних даних замісники у бензеновому ядрі за їх спрямовуючою дією поділяють на замісники *першого роду*, які орієнтують новий замісник в *орто*- і *пара*-положення ($-\text{CH}_3$ та інші алкіли, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{F}$), та замісники *другого роду*, які орієнтують новий замісник у *мета*-положення ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $\text{COR}-$, $\text{COOR}-$ та ін.).

Характерна ознака замісників другого роду – наявність у них кратних зв'язків; замісники першого роду мають лише ординарні зв'язки і вільні електронні пари.

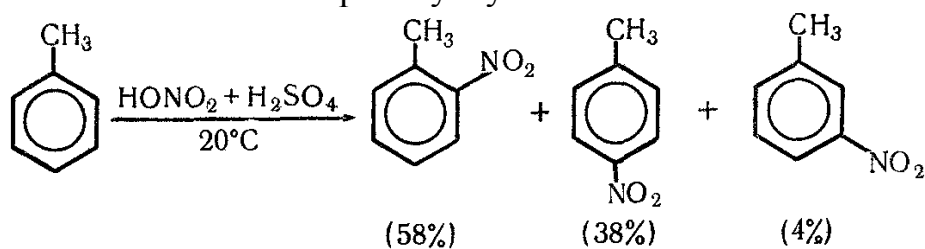
Слід пам'ятати, що, коли йдеться, наприклад, про орто-, пара-орієнтацію, основними продуктами заміщення є орто- і пара-сполуки.



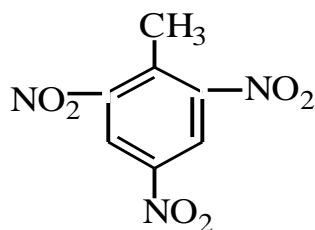
З погляду електронних уявлень, орієнтуючий вплив замісників пояснюється так. Замісники першого роду мають властивість віддавати електрони, тому їх називають **електронодонорними замісниками**. Замісники другого роду відтягують (приймають) на себе електрони, тому їх називають **електроноакцепторними замісниками**.

У замісників першого роду атоми, зв'язані з бензеновим ядром, відштовхуючи електрони на бензенове ядро, підвищують його електронну густину, особливо в *o*- і *p*-положеннях, і полегшують реакцію з електрофільними реагентами. Замісники другого роду, відтягуючи на себе електрони з бензольного ядра, зменшують його електронну густину (особливо в *o*- і *p*-положеннях) і електрофільний замісник стає у *m*-положенні, де електронна густина більша.

Під час нітрування толуену нітруючою сумішшю при кімнатній температурі утворюється переважно *орто*- і *пара*-нітротолуен і тільки невелика кількість *мета*-нітротолуену:

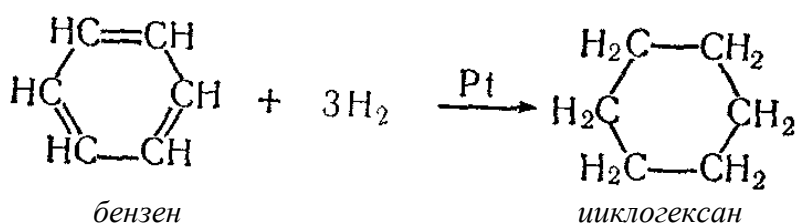


Для подальшого нітрування *орто*- або *пара*-нітротолуену температуру реакційної суміші необхідно підвищити до 70°C . При цьому утворюється 2,6-динітротолуен. Нітрування 2,4-динітритолуену вимагає ще жорсткіших умов – нагрівання при 110°C . За цих умов утворюється 2,4,6,-тринітротолуен, який є вибуховою речовиною і під назвою *тротил*, або *тол*, широко використовується в промисловості і воєнній справі:

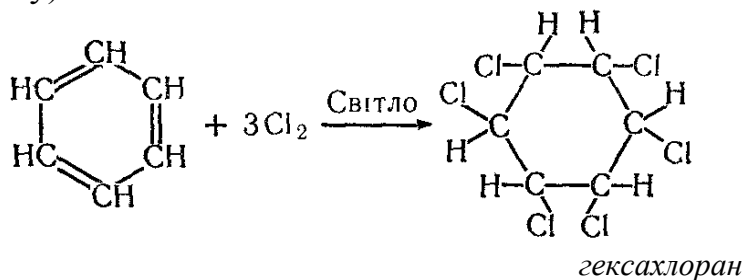


Реакції приєднання. Ароматичні вуглеводні дуже важко вступають у реакції приєднання. Вони не знебарвлюють бромну воду і розчин KMnO_4 . Однак у певних умовах реакції приєднання можливі.

1. Реакція гідрування (приєднання Гідрогену). При дії водню, наявності деяких каталізаторів (Pt, Pd, Ni) і тиску при нагріванні (110°C) до молекули бензену приєднуються три молекули Гідрогену і утворюється циклогексан:

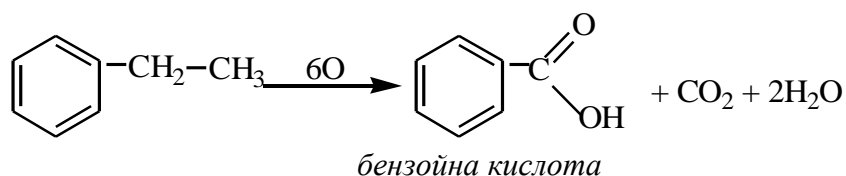


2. Галогенування (приєднання галогенів). Якщо розчин хлору в бензені піддати дії світла (без кисню, тому що він є негативним каталізатором цієї реакції), багатого на ультрафіолетове проміння (пряме сонячне світло, світло кварцевої лампи), то відбувається швидке приєднання трьох молекул Хлору з утворенням гексахлорциклогексану (гексахлорану):



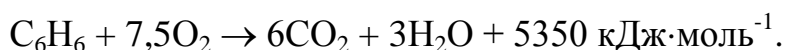
Гексахлоран – безбарвний кристалічний порошок із специфічним запахом (запах дусту). Він є сильним інсектицидом.

3. Реакції окиснення. Бензен стійкіший проти дії окиснювачів, ніж насичені вуглеводні. Він не окиснюється розбавленою нітратною кислотою або KMnO_4 . Гомологи бензену окиснюються значно легше Атом Карбону, безпосередньо зв'язаний з бензеновим ядром, не відривається від нього, а окиснюється до карбоксильної групи:

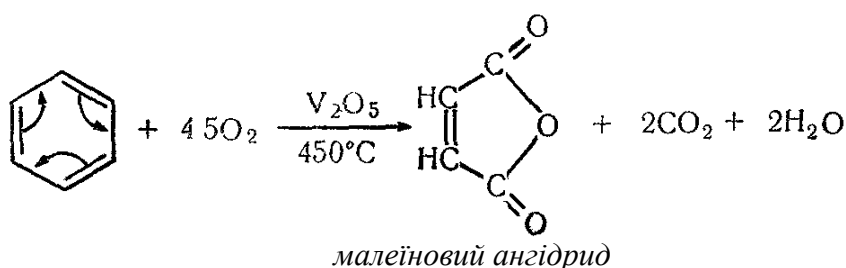


Гомологи бензену з одним бічним ланцюгом окиснюються до одноосновної ароматичної кислоти (бензойної), а з кількома бічними ланцюгами будь-якої складності – до багатоосновних ароматичних кислот.

Кисень повітря при звичайній температурі практично не діє на бензен. Якщо ж бензен підпалити, то він горить на повітрі кіптявим полум'ям. При достатній кількості кисню (кисневе дуття) він згоряє до вуглецю (IV) оксиду і води:



Якщо суміш пари бензену з Оксигеном пропустити над нагрітим каталізатором (V_2O_5), то відбувається часткове окиснення бензену до малеїнового ангідриду:



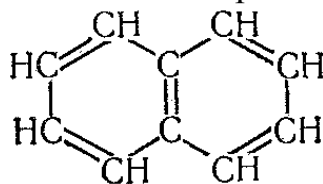
Бензен та його похідні, моноциклічні ароматичні структури, входять до складу багатьох біомолекул (зокрема, циклічних амінокислот та відповідно пептидів і білків, вітамінів, коферментів, гормонів, нейромедіаторів) та численних лікарських засобів природного і синтетичного походження.

Багатоядерними ароматичними вуглеводнями називають такі вуглеводні, молекули яких складаються з двох або більшої кількості бензенових ядер. Розрізняють багатоядерні ароматичні вуглеводні з конденсованими бензольними ядрами (ядра мають спільні вуглецеві атоми) і неконденсованими (ядра не мають спільних вуглецевих атомів), наприклад:

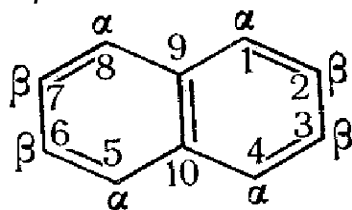


Найважливішими представниками багатоядерних ароматичних сполук з **конденсованими ядрами** є нафталін, антрацен, фенантрен.

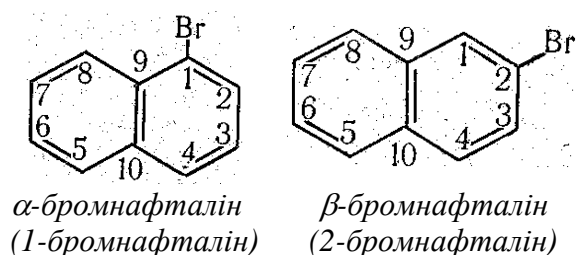
Нафталін. Молекулярна формула нафталіну C_{10}H_8 . Елементарний склад його вперше встановив О. А. Воскресенський:



У молекулі нафталіну є два спільні для обох ядер атоми Карбону. Атоми Карбону, зв'язані безпосередньо з цими атомами, позначають буквою α , а інші – буквою β :



У зв'язку з цим однозаміщені похідні нафталіну можуть існувати у вигляді двох ізомерів (α - і β -ізомеру) залежно від того, біля якого з цих атомів Карбону знаходиться замісник (такої ізомерії в ряду бензену немає). Наприклад, монобромнафталін може існувати у вигляді таких двох ізомерів:



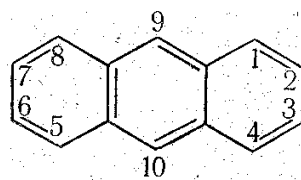
Інколи атоми Карбону в молекулі нафталіну нумерують, як показано вище, і під час утворення назв його похідних позначають цифрою атом Карбону, біля якого є замісник. α -положення 1, 4, 5, 8 – рівноцінні; β -положення 2, 3, 6, 7 – також рівноцінні.

Основним джерелом для добування нафталіну є кам'яновугільна смола, в якій міститься 8-10% нафталіну. Нафталін можна добути і синтетичними способами. Проте оскільки його вміст у кам'яновугільній смолі високий і спосіб виділення дешевший, ніж синтез, то синтетичні способи практичного значення не мають.

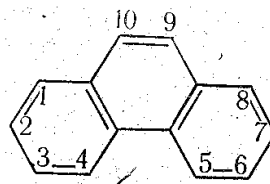
Чистий нафталін – це тверда кристалічна речовина з характерним запахом. Він леткий і легко сублімується (температура плавлення 80°C). У воді нафталін не розчиняється, добре розчиняється у гарячому спирті, ефірі, бензені. Нафталін широко застосовують для добування барвників, ліків, вибухових, речовин, розчинників.

Хімічні властивості нафталіну і бензену подібні, однак нафталін відрізняється меншою стійкістю і легше вступає у цілий ряд реакцій: легко нітрується, сульфується тощо.

Антрацен і фенантрен. Антрацен і фенантрен мають молекулярну формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ і є ізомерами. Молекули їх складаються з трьох конденсованих бензольних ядер:



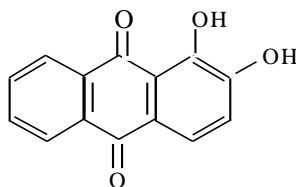
антрацен



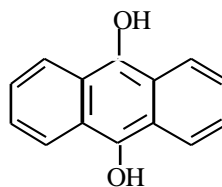
фенантрен

Антрацен і фенантрен містяться у кам'яновугільній смолах; виділяють їх з фракцій антраценового масла.

Важливими похідними антрацену є алізарин і антрагідрокінон:



алізарин

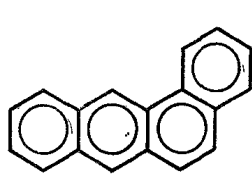


антрагідрокінон

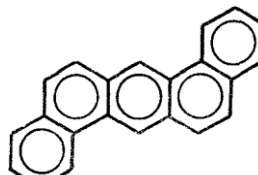
Антрагідрокінон утворюється як проміжний продукт під час відновлення антрахінону до антрацену і являє собою кристалічну речовину коричневого кольору.

Алізарин – відомий з давніх часів барвник червоного кольору. Раніше його добували з коріння рослини крапу, або марени

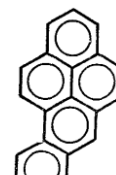
Ряд вуглеводнів з конденсованими бензеновими ядрами мають здатність викликати утворення ракових пухлин. Такі речовини називають **канцерогенними** (від лат. *cancer* – рак). Одними з найсильніших канцерогенних ароматичних сполук є заміщені в мезоположенні 1,2-бензантрацену, наприклад, 10-метилбензантрацен, а також дибензантрацен, бензпірен та ін. Канцерогенні багатоядерні ароматичні вуглеводні містяться у кам'яновугільній смолі, сажі, продуктах піролізу органічних речовин. Бензпірен утворюється при неповному згорянні різних органічних речовин. Забруднення атмосфери бензпіреном різко збільшилось у зв'язку з розвитком автомобільного транспорту.



1,2-бензантрацен



1,2,5,6-дибензантрацен



бензпірен

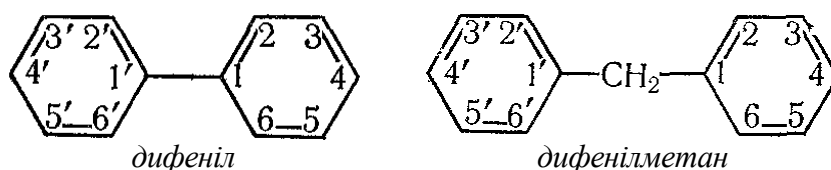
Щоб викликати рак легенів або шкіри людини, достатньо кількох міліграмів цієї речовини. Потрапляючи з повітря в ґрунт, воду, рослини, бензпірен може забруднювати і продукти харчування. Бензпірен міститься також у тютюновому димі і є причиною захворювання курців на рак легенів. Канцерогенні сполуки ушкоджують нормальну систему регуляції росту та поділу клітин.

Канцерогенні вуглеводні мають сильно виражені ароматичні властивості. Ці вуглеводні особливо легко вступають у реакції електрофільного заміщення.

Особливо сильну канцерогенну дію має так званий метилхолантрев. Цю речовину було добуто з жовчних кислот.

Багатоядерні ароматичні вуглеводні з **неконденсованими бензеновими ядрами** поділяють на вуглеводні з безпосередньо зв'язаними ядрами і вуглеводні з бензольними ядрами, зв'язаними через атоми Карбону, що не входять до циклу.

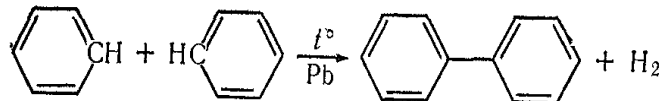
Найпростішим вуглеводнем першої групи є *дифеніл*, а другої – *дифенілметан*:



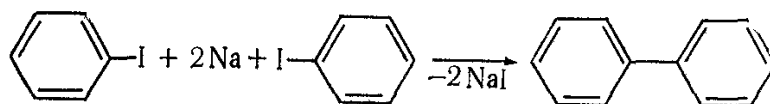
Вуглеводні з неконденсованими ядрами утворюють чотири групи: дифенілу, дифенілметану, трифенілметану та дифенілетану.

Група дифенілу. Дифеніл містить два безпосередньо зв'язаних одне з одним ядер бензену, тобто два фенільних радикали.

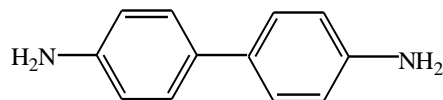
Дифеніл у невеликій кількості міститься у кам'яновугільній смолі. У промисловості його добувають піролізом бензену, тобто пропускаючи пару бензену через розплавлений свинець:



Дифеніл можна добути також за реакцією Вюрца–Фіттіга із йодбензолу:

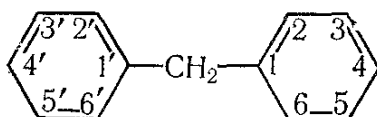


Важливим похідним дифенілу є бензидин:



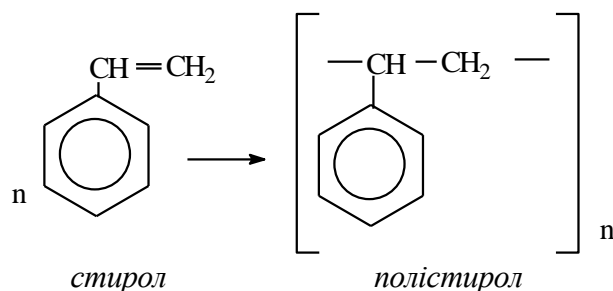
Бензидин є вихідною речовиною для добування барвників.

Група дифенілметану. Такі вуглеводні розглядаються як похідні алканів:



Дифенілметан – кристалічна речовина з запахом апельсинів, температура плавлення 26°C, температура кипіння 262°C. Застосовується у парфумерії.

Ароматичні сполуки широко застосовуються у народному господарстві. Вони дають барвники, лікарські препарати, полімерні сполуки. Так, полістирол, який одержують реакцією полімеризації з стиролу:



використовують у радіотехніці, для одержання каучуків (шляхом співполімеризації з іншими мономерами), пенопласту.

Багато ароматичних сполук виявляють пестицидну дію. **Пестицидами** називають хімічні речовини, які використовують у боротьбі з мікроорганізмами, рослинами і тваринами шкідливими або небажаними з точки зору економіки чи охорони здоров'я.

Бактерицидами є фенол, крезоли, резорцин, хлорфеноли, хлор, резолі. Пентахлорфенолят натрію $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$ використовують як фунгіцид. Його добавляють у промислові води для запобігання росту в них слизових грибів і водоростей. Розчином пентахлорфеноляту просочують деревину для запобігання руйнування її грибами термітами.

ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ

До оксигеновмісних сполук відносяться похідні вуглеводнів, молекули яких крім атомів Карбону та Гідрогену містять атоми Оксигену: спирти, феноли, альдегіди, кетони, кислоти, етери, естери, вуглеводи і т.п.

Тема 8. СПИРТИ (АЛКАНОЛИ)

Спирти – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильні групи **–ОН**. Спирти називають ще **алкоголями** (від арабського «алкоголь» – спирт).



Інша порівняно з вуглеводнями будова спиртів, поява в молекулах гідроксильних груп, викликає нові властивості.

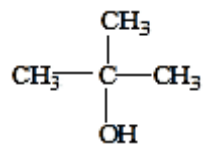
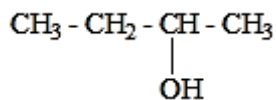
*Групи атомів, що зумовлюють характерні хімічні властивості сполук даного класу, називаються **функціональними групами**.* Функціональною групою спиртів є *гідроксильна група –ОН*.

Спирти класифікують за різними структурними ознаками:

I. *За кількістю гідроксильних груп, які містяться в його молекулі.* Кількість гідроксильних груп у молекулі спирту визначає його **атомність**. За атомністю спирти поділяють на: одно-, двох-, трьох- і багатоатомні. *Одноатомні* спирти мають одну гідроксильну групу (етиловий спирт $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), *двохатомні (діоли)* – дві гідроксильні групи (етиленгліколь $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), *трьохатомні (тріоли)* – три гідроксильні групи (гліцерин $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$). Спирти, які мають більше гідроксильних груп – *багатоатомними (поліоли)*, наприклад, гексит $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ – шестиатомний спирт.

II. *За положенням гідроксильної групи.* Залежно від того, з яким атомом Карбону – первинним, вторинним чи третинним – сполучена гідроксильна група, розрізняють первинні, вторинні і третинні спирти.

Наприклад, первинний бутиловий спирт – $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.



Вторинний бутиловий спирт Третинний бутиловий спирт

III. За характером вуглеводневого радикалу:

- а) **насичені**, наприклад, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ етанол (етилловий спирт);
 б) **ненасичені**, наприклад, $\text{CH}_2\text{=CH-CH-OH}$ пропен-2-ол-1 (аліловий спирт);
 в) **ароматичні спирти**, наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$ фенілметанол (бензиловий спирт).

АЛКАНОЛИ (насичені одноатомні спирти)

Загальна формула насичених одноатомних спиртів – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Гомологічний ряд: метиловий спирт CH_3OH , етиловий $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропіловий $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ і т.д.

Ізомерія спиртів залежить від ізомерії карбонового ланцюга та місця гідроксиду в молекулі (первинний, вторинний і третинний спирти). Метиловий і етиловий спирти не мають ізомерів. Для пропілового спирту можливі два ізомери (табл. 5):

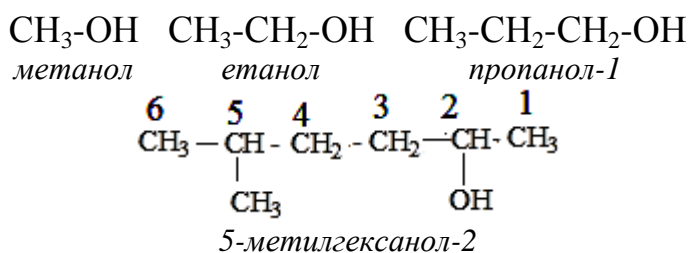
Таблиця 5

Гомологічний ряд і номенклатура одноатомних спиртів

Формула	Назва		
	Історична	Раціональна	ІЮПАК
$\text{H}_3\text{C-OH}$	Метиловий	Карбінол	Метанол
$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-OH}$	Етиловий	Метилкарбінол	Етанол
$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	Пропіловий	Етилкарбінол	Пропанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ізопропіловий	Диметил-карбінол	Пропанол-2
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{OH} \end{array}$	Бутиловий	Пропілкарбінол	Бутанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Вторинний бутиловий	Метилетил-карбінол	Бутанол-2
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізобутиловий спирт	Ізопропіл-карбінол	2-Метил-пропанол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Третинний бутиловий спирт	Триметил-карбінол	2-Метил-пропанол-2

Назви спиртів за номенклатурою ІЮПАК утворюють від назв вуглеводнів, вибираючи найдовший ланцюг з гідроксильною групою, називають його, додаючи закінчення **-ол** і після нього ставлять цифру, яка означає номер атома Карбону, біля якого стоїть гідроксил

(нумерацію починають з того кінця, до якого ближче міститься гідроксильна група):



Деякі спирти мають емпіричні назви, пов'язані з відкриттям їх у певному продукті або способом добування, тощо: метиловий спирт часто називають деревним, оскільки він утворюється під час сухої перегонки деревини, етиловий спирт – винним, оскільки вперше його було виявлено у виноградному вині.

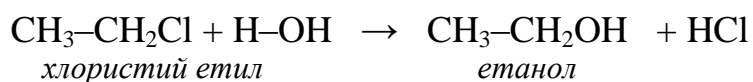
Деякі спирти у вільному стані в невеликих кількостях містяться в ефірних оліях деяких рослин (метанол), у тваринних і рослинних організмах (етанол). Однак спирти у природі містяться переважно у вигляді сполук з кислотами – естерів; трапляються вони і у вигляді етерів.

Насичені одноатомні спирти добувають багатьма способами.

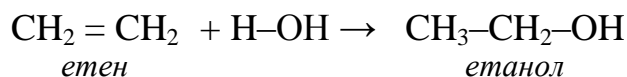
1. Бродіння під впливом дріжджових грибів. Так добувають етиловий спирт і спирти з великою кількістю атомів Карбону в молекулі (включаючи ізомери амілового спирту, або пентанолу, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$). Етиловий спирт утворюється з вуглеводів (глюкози), а вищі спирти – з білків:



2. Гідроліз галогеналкілів. При нагріванні моногалогеналкілів з водою або водним розчином лугу утворюється спирт:

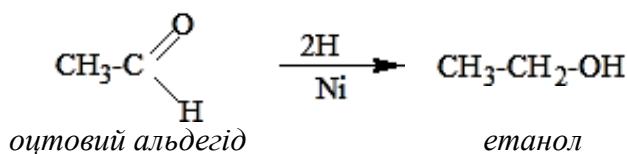


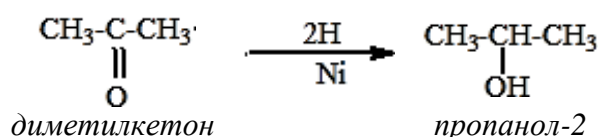
3. Приєднання води до етиленових вуглеводнів. Реакція відбувається при нагріванні алкенових вуглеводнів з водою при наявності каталізаторів (сульфатної кислоти, цинку (II) хлориду та ін.), наприклад:



З етену добувають первинний спирт, з пропілену – вторинний. Приєднання води відбувається за **правилом Марковникова**.

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





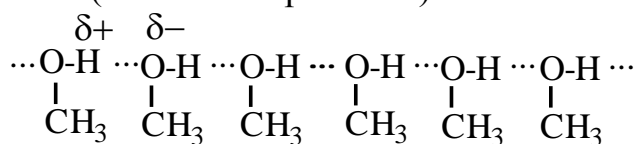
Гідроген приєднується за місцем розриву подвійного зв'язку карбонільної групи. У результаті реакції карбонільна група перетворюється на спиртову.

1. *Нагрівання Карбону (II) оксиду і водню під тиском при наявності каталізаторів (Fe, Co).* Так добувають суміш спиртів, яка міститься у синтолі (синтетичні спирти):



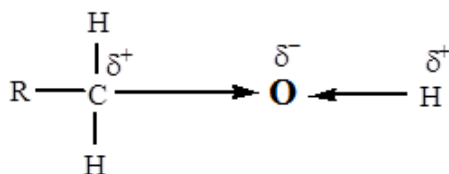
Змінюючи умови процесу, можна добути переважно ті або інші спирти.

Насичені одноатомні спирти від C_1 до C_{10} за звичайних умов – рідини. Вищі спирти, починаючи з C_{11} , – тверді речовини. Всі спирти легші за воду. Нижчі спирти, від C_1 до C_3 , змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях. Запах нижчих спиртів алкогольний, починаючи з C_4 – неприємний. Слід зазначити, що температури кипіння спиртів значно вищі, ніж температури кипіння відповідних насичених вуглеводнів. Це пояснюється тим, що молекули спирту, як і молекули води, хоч і меншою мірою є асоційованими і сполучені між собою водневими зв'язками (позначені крапками):



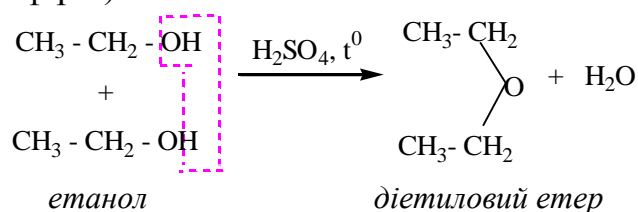
Електронегативний атом Оксигену, який має ще й вільні електронні пари, однієї молекули спирту притягує атом Гідрогену гідроксилу другої молекули спирту, на якому є заряд δ^+ . Така міжмолекулярна взаємодія приводить до *асоціації* молекул спирту, що і є причиною вищої температури кипіння цих речовин порівняно з відповідними алканами.

Наявність у молекулах спиртів функціональної групи – гідроксильної – зумовлює їх властивості. Оскільки атом Оксигену цієї групи більш електронегативний, ніж атоми Карбону та Гідрогену, то електронна густина зміщується від цих атомів до Оксигену. Зв'язки $\text{O}-\text{H}$ і $\text{C}-\text{O}$ поляризуються:

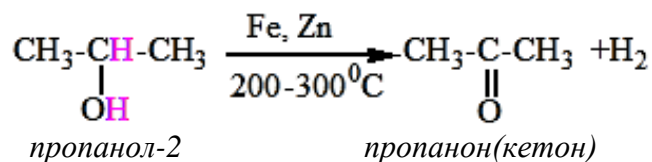
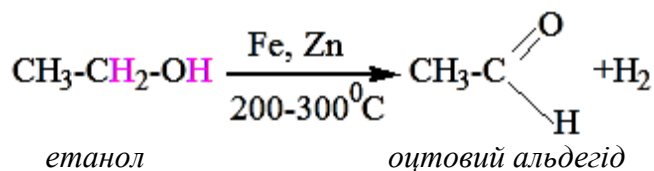


Тому в хімічних реакціях спирти можуть віддавати протон, але не дисоціюють з утворенням йона Гідрогену, що є характерним для кислот. Їх розчини нейтральні.

3. Міжмолекулярна дегідратація. Утворення етерів (застаріла назва – простих ефірів):

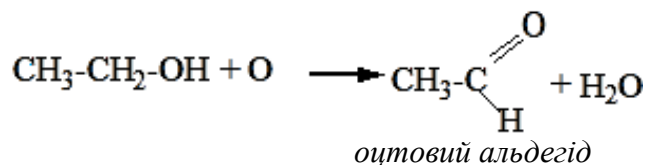


4. Відщеплення Гідрогену (дегідрування). Первинні спирти дають альдегіди, а вторинні кетони:

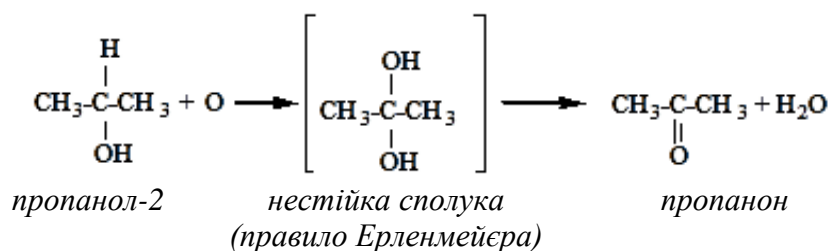


5. Реакції окиснення. Спирти окиснюються сильними окиснювачами (дихроматом калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перманганатом калію KMnO_4) у кислому середовищі (H_2SO_4).

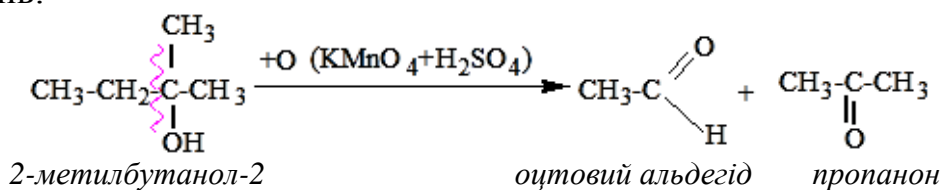
При окисненні первинних спиртів утворюються альдегіди:



У результаті окиснення вторинних спиртів утворюються кетони:

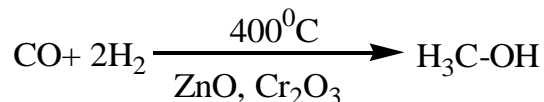


Третинні спирти окиснюються досить важко з одночасним розривом карбонового ланцюга і утворенням суміші карбонових кислот і кетонів:



Отже, за продуктами окиснення спиртів можна зробити висновок про будову спирту.

Метиловий спирт (метанол, карбінол, або деревний спирт) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ відомий з 1834 р. Основним промисловим методом його добування є гідрування Карбону (II) оксиду, яке відбувається під тиском при наявності каталізаторів (ZnO , Cr_2O_3) і температурі 400°C :



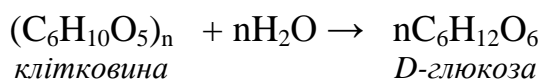
Раніше метиловий спирт добували сухою перегонкою деревини, тому його назвали *деревним* спиртом.

Метиловий спирт широко застосовується у промисловості для добування формальдегіду, органічних барвників, фармацевтичних препаратів та як розчинник лаків і політур. При роботі з метиловим спиртом слід пам'ятати, що він *надзвичайно отруйний*. Попадання в організм кількох грамів (~10 мл) метилового спирту викликає ураження очних нервів та сліпоту. У більших дозах може давати летальний ефект.

Етиловий спирт (етанол) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ – безбарвна рідина з характерним спиртовим запахом. З водою етанол утворює азеотропну суміш складу: 95,57% спирту і 4,43% води. Дану суміш неможливо розділити фракційною перегонкою. У процесі очистки (*ректифікації*), яку проводять ретельною фракційною перегонкою, одержують 95%-й спирт – *ректифікат*.

Етиловий спирт добувають спиртовим бродінням цукристих речовин, наприклад, глюкози при наявності дріжджів.

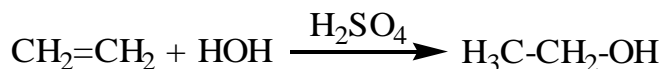
Необхідна для цього процесу глюкоза або міститься у готовому вигляді, наприклад, у виноградному соці, або її одержують гідролізом крохмалю. Спирт, добутий цим методом, називають *винним* або *харчовим*. Крохмаль міститься у таких харчових продуктах, як пшениця, жито, ячмінь, кукурудза, рис, картопля. У наш час для виробництва етанолу для технічних потреб харчові продукти повністю замінено нехарчовими. Так, крохмаль був замінений клітковиною (целюлозою), яка у великих кількостях міститься у відходах деревообробної, целюлозної та лісової промисловості (тирса, стружки, гілки, хмиз тощо). Клітковину спочатку гідролізують у присутності 0,1-0,4% розчину H_2SO_4 при $t = 150-170^\circ\text{C}$:



Добуту таким чином глюкозу піддають бродінню. Етиловий спирт, одержаний цим методом, називають *гідролізним*. Гідролізний метод добування етанолу вигідніший, оскільки дає можливість економити великі кількості харчових продуктів. З 1т тирси можна добути до 200 кг етанолу. Проте гідролізний спирт містить домішки, у

тому числі й отруйний метанол, тому його використовують тільки для технічних потреб.

Широкого застосування у промисловості набув метод добування етилового спирту шляхом гідратації етену при наявності H_2SO_4 або H_3PO_4 :

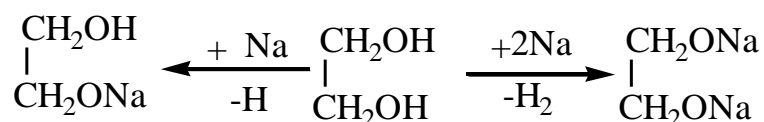


Етиловий спирт має широке застосування. Важко назвати галузь народного господарства, де б він не застосовувався. Перш за все, етанол використовується для добування синтетичного каучуку, оцтової кислоти, пахучих речовин (фруктові есенції), фармацевтичних препаратів, у парфумерії, харчовій промисловості, виробництві органічних барвників, діетилового ефіру, естерів, тощо. Етиловий спирт має антисептичні властивості і використовується в медицині. Він – добрий розчинник. Для органічної хімії він має таке саме значення, як для неорганічної хімії – вода. Етиловий спирт у невеликих дозах викликає сп'яніння, а у великих – зумовлює стан, близький до наркоза, із загальною нечутливістю, який може закінчуватись смертю. Отже, за дією на організм етиловий спирт є наркотиком і може викликати захворювання, відоме під назвою алкоголізм.

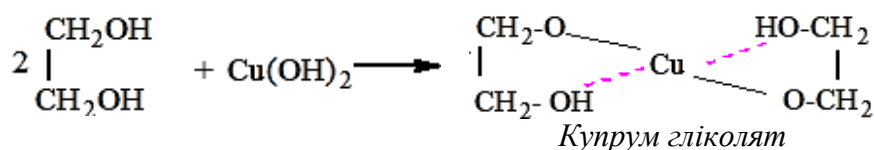
ДЮЛИ (гліколі, двохатомні спирти)

Спирти, молекули яких містять дві гідроксильні групи, називають двохатомними або гліколями. Загальна формула – $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Двохатомні спирти утворюють гомологічний ряд, першим і найважливішим представником двохатомних спиртів є *етиленгліколь* $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Хімічні властивості гліколів аналогічні властивостям одноатомних спиртів і визначаються наявністю в їх молекулах двох гідроксильних груп. Причому в реакціях можуть брати участь одна або обидві гідроксильні групи. Гліколі, на відміну від одноатомних спиртів, легко вступають у реакцію не тільки з лужними металами, але й з лугами і навіть з гідроксидами важких металів. З лужними металами, лугами гліколі утворюють повні і неповні алкоголяти (гліколяти):

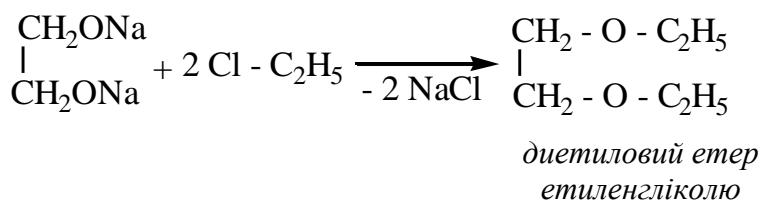
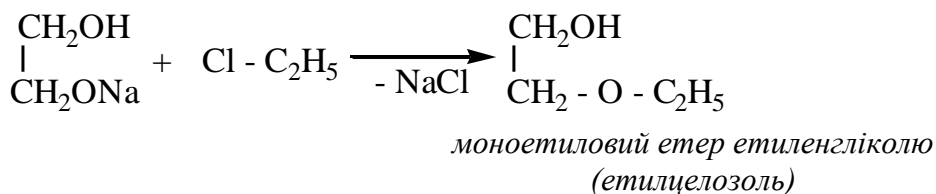


З гідроксидами деяких важких металів, наприклад з гідроксидом міді, гліколі утворюють комплексні гліколяти. При цьому не розчинний у воді $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в гліколі легко розчиняється, утворюється яскраво-синій прозорий розчин:



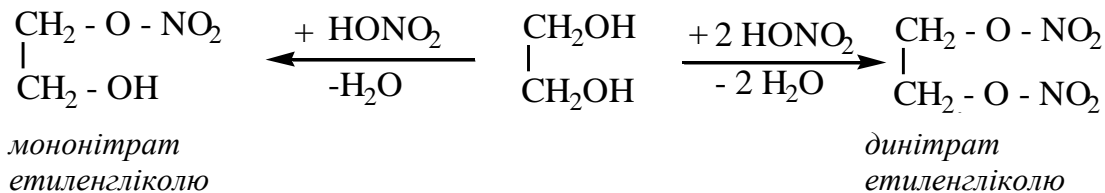
Мідь у цьому комплексі утворює з атомами Оксигену два ковалентних зв'язки і два – координаційних. **Реакція є якісною на багатоатомні спирти.**

Гліколі можуть утворювати повні і неповні етери та естери. Так, взаємодією неповного гліколяту лужного металу з галоїдними алкілами добувають неповні етери, а з повного гліколяту – повний етер:



Метил- і етилцелозольви застосовують як розчинники у виробництві лаків, бездимного пороху (піроксиліну), ацетатного шовку тощо. Токсичний для довкілля. При ковтанні та вдиханні викликає важкі отруєння.

З органічними і мінеральними кислотами двохатомні спирти утворюють два види естерів:

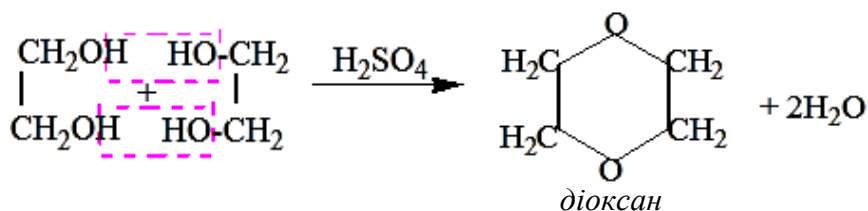


Динітрат етиленгліколю – сильна вибухова речовина, яку використовують замість нітрогліцерину.

Двохатомні спирти вступають у реакцію дегідратації.

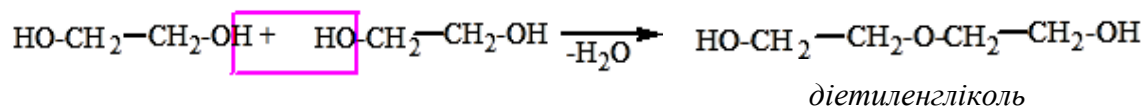
При міжмолекулярній дегідратації у залежності від умов проведення реакцій можливо утворення двох видів продуктів.

Переганяючи етиленгліколь із сульфатною кислотою одержують циклічний етер – діоксан:



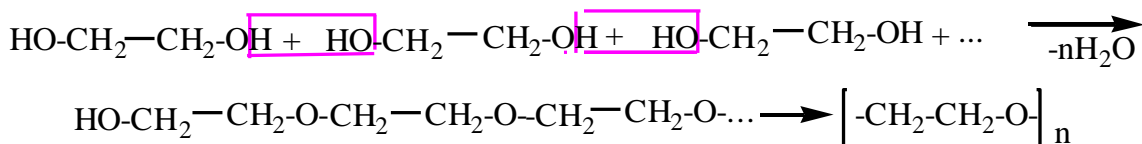
Діоксан – рідина, яка кипить при 101°C; розчиняється у воді у будь-яких співвідношеннях, застосовується як розчинник і як напівпродукт у деяких синтезах.

Але при міжмолекулярному відщепленні води від етиленгліколю утворюється і лінійний продукт – діетиленгліколь:



Діетиленгліколь – рідина з температурою кипіння 245,5°C; застосовується як розчинник, а також у текстильній промисловості. Не можна залишити поза увагою його токсичність, горючість, небезпеку пожежі та вибуху. Тому при роботі з цим продуктом обов'язково треба дотримуватись техніки безпеки, а також правильно зберігати та транспортувати.

Одночасне відщеплення води від багатьох молекул етиленгліколю веде до утворення в'язкої рідини – поліетиленгліколю:



Полігліколі використовують як компоненти різних синтетичних миючих засобів.

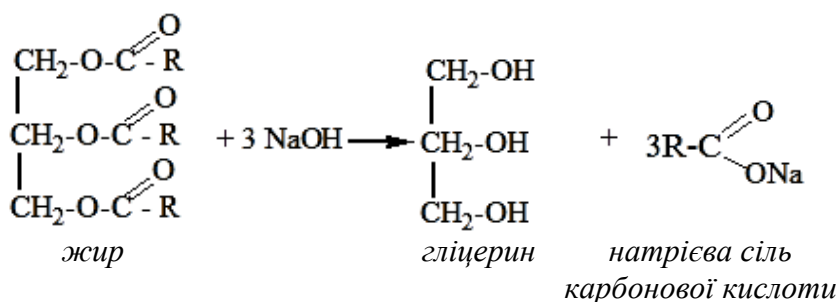
Широкого застосування набули поліефіри етиленгліколю з двохосновними кислотами, які використовують у виробництві синтетичних волокон, наприклад, лавсану. Етиленгліколь застосовують у техніці як заміник гліцерину та у якості антифриза (незамерзаюча рідина для охолодження авіаційних і автомобільних моторів).

Діетиленгліколь та етиленгліколь це речовини, що токсичні для людини й при вживанні можуть призвести до летального результату. До симптомів отруєння належать біль у животі, блювання, діарея, утруднене сечовипускання, головний біль, зміна психічного стану та потенційно смертельна гостра ниркова недостатність.

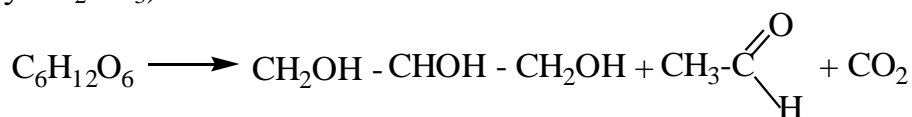
ТРИОЛИ (трьохатомні спирти або гліцерини)

Це похідні вуглеводнів, які мають три гідроксильні групи. Найпростішим представником трьохатомних спиртів є пропантріол або гліцерин: HOCH₂-CH(OH)-CH₂OH.

1. У промисловості гліцерин одержують лужним гідролізом жирів:



2. Бродінням сахаристих речовин (при наявності натрію (I) сульфїту Na_2SO_3):

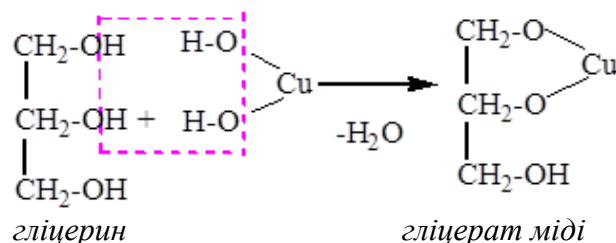


Його можна також синтезувати за загальними реакціями добування спиртїв.

Гліцерин – густа сиропоподїбна солодка рїдина з температурою кипїння 290°C (густина при 15°C становить $1,26 \text{ г/см}^3$), не отруйна, застосовується у харчовїй промисловостї.

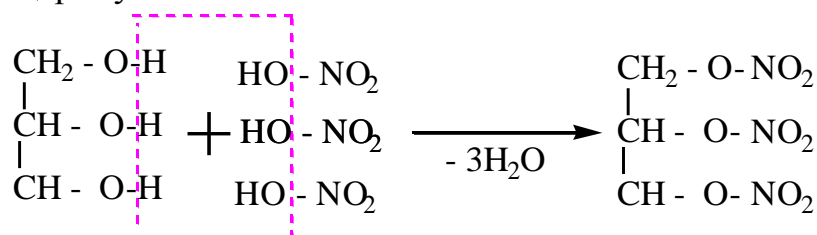
Хїмїчні властивостї гліцерину зумовленї наявністю трьох гїдроксильних груп.

1. Утворення гліцератїв. Атоми Гїдрогену гїдроксильних груп у гліцеринї замїщуються на метал при дїї гїдроксидїв лужних та їнших металїв $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Утворенї сполуки називаються **гліцератами**:



Реакція утворення гліцерату мїдї застосовується для **якїсного визначення багатоатомних спиртїв** – розчин забарвлюється у характерний синїй колїр (подїбно до реакції з етиленгїколем).

2. Утворення естерїв. При взаємодїї гліцерину з неорганїчними ї органїчними кислотами (реакція естерефїкації) утворюються естери. Найбїльше гліцерину витрачається на виробництво естеру тринїтрогліцерину:

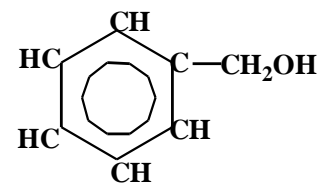


Тринїтрогліцерин – жовта масляниста рїдина, солодка на смак, дуже отруйна, розчиняється у водї та органїчних розчинниках, при легкому ударї або нагрїваннї вибухає.

Нїтрогліцерин у малих дозах дуже цїнний ї ефективний лїкувальний спазмолїтичний засїб при захворюваннях серцево-судинної системи. Гліцерин використовують у миловарїннї, при виготовленнї фарб, у текстильнїй ї шкїрянїй промисловостї, у медицинї ї парфумерїї.

Ароматичні спирти

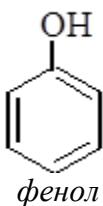
Гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів поділяють на дві групи – **спирти** і **феноли**. До *ароматичних спиртів* відносять сполуки, в молекулах яких гідроксильна група не зв'язана безпосередньо з ароматичним ядром, а міститься у бічному ланцюзі. Найпростіший представник – *бензиловий спирт*.



Ароматичні спирти виявляють усі властивості типових спиртів жирного ряду: утворюють алкоголяти, етери, естери, не реагують з лугами, легко окиснюються, первинні спити при цьому утворюють альдегіди, а вторинні – кетони.

Тема 9. ФЕНОЛИ. НАФТОЛИ

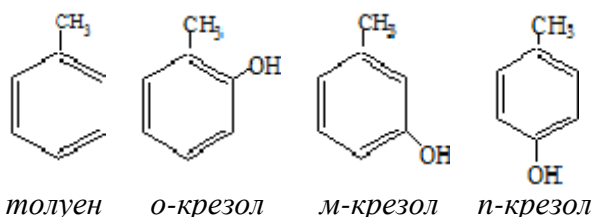
Феноли – ароматичні сполуки, які мають гідроксильну групу, що безпосередньо зв'язана з атомом Карбону ароматичного ядра:



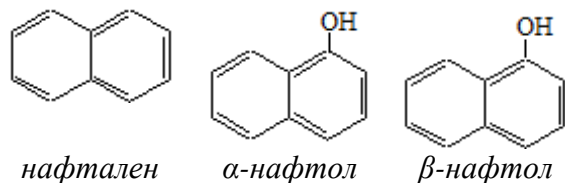
Феноли – це оксибензени, тобто сполуки, в молекулах яких один, два або більше атомів Гідрогену бензенового ядра заміщені на гідроксильні групи. Назва «феноли» походить від стародавньої назви бензену «фен» та закінчення «ол», характерного для спиртів.

Як і спирти, феноли бувають одно-, дво- і трьохатомні у залежності від кількості гідроксогруп.

Найпростіший фенол є похідним бензену. Його називають оксибензеном, а найчастіше – фенолом, або карболовою кислотою. Гомологічний ряд фенолів повторює гомологічний ряд бензену. Толуену відповідають три ізомери гомологів фенолу, які відрізняються один від одного місцем розташування гідроксильної групи у бензеновому ядрі. Їх називають *орто*-, *мета*-, *пара*-окситолуенами, або крезолами:

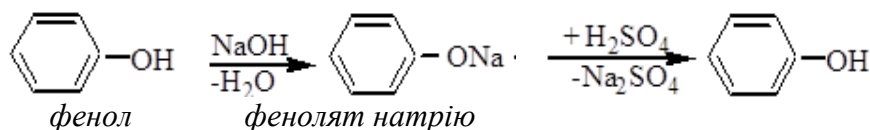


Нафтоли існують у вигляді двох ізомерів – α - і β -нафтолів:



Фенол, крезолі, α - та β -нафтоли – одноатомні феноли, оскільки в їхніх молекулах міститься лише по одній гідроксильній групі. Феноли з кількома гідроксильними групами в ядрі називаються багатоатомними.

Багато фенолів міститься у фракції кам'яновугільної і буровугільної смол, що відганяється при температурі 170-270°C. З неї їх добувають обробкою лугом. Добуті феноляти розчиняють у воді, відокремлюючи їх від інших нерозчинних вуглеводнів. Водні розчини фенолятів обробляють H_2SO_4 і виділяють феноли:

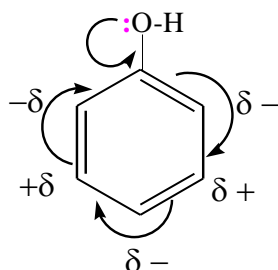


Дуже важливий спосіб добування фенолу з газів крекінгу нафти – пропену і бензену. Вихід фенолу перевищує 90%.

Феноли – тверді кристалічні речовини, важкорозчинні у воді; утворюють з нею кристалогідрати, температура плавлення яких нижча, ніж вихідного фенолу; мають характерний запах, добре розчиняються у спирті, ефірі, бензолі. Феноли є антисептиками, отруйні, потрапляючи на шкіру викликають опіки.

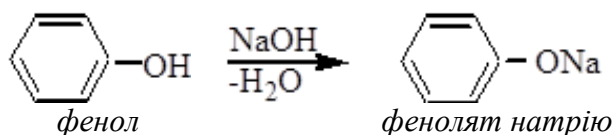
Як і спирти, феноли у своїх молекулах містять гідроксил. Однак у фенолов ця група під впливом безпосередньо зв'язаного з нею ароматичного ядра набуває властивостей, що відрізняють феноли від спиртів.

Це можна пояснити тим, що електронна пара атома Оксигену у фенолі відтягнута до ядра, а водневий атом гідроксилу стає більш рухливим:

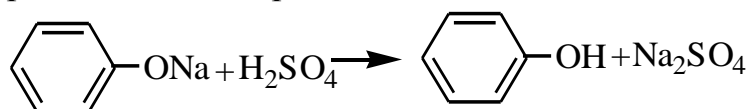


Властивості фенолу зумовлені наявністю НО-групи і бензенового ядра. Фенол – слабка кислота: $K_{\text{дис}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{снзсоон}} = 1,76 \cdot 10^{-10}$.

1. Утворення **фенолятів**. Феноли з лугами утворюють феноляти (пригадайте, одноатомані спирти з лугами не взаємодіють):

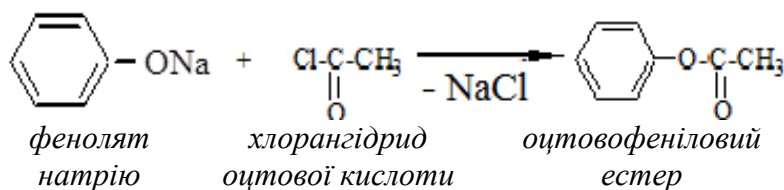


Отже, під впливом ароматичного ядра атом Гідрогену гідроксильної групи у фенолах стає рухливішим і феноли виявляють кислотні властивості. Однак феноли – дуже слабкі кислоти, а тому феноляти легко розкладаються при дії сильних кислот:



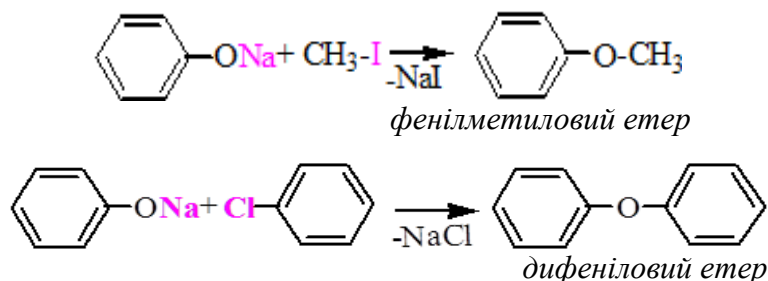
Феноли, як і спирти, утворюють етери та естери заміщенням атома Гідрогену гідроксилу на вуглеводневий радикал або на кислотний залишок.

2. Утворення естерів:

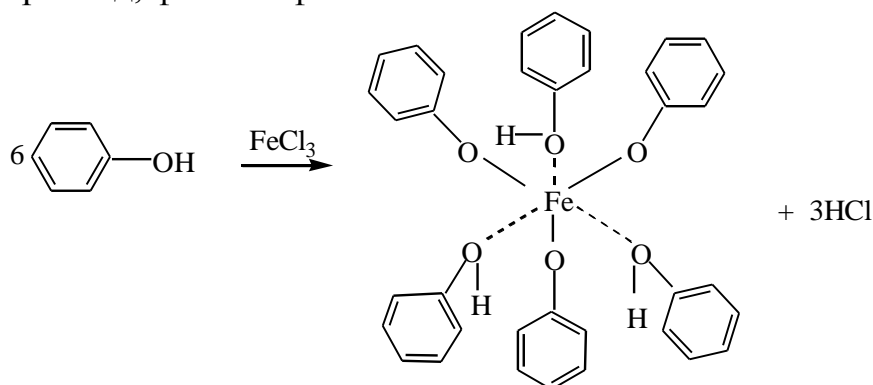


Реакцію введення кислотних (ацильних) залишків називають **реакцією ацилювання**.

3. Утворення **етерів**. При заміщенні атома Гідрогену у фенольному гідроксилі на радикал жирних або ароматичних вуглеводнів утворюються етери:



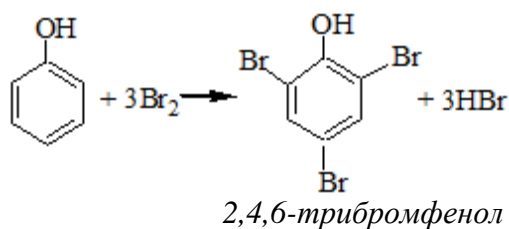
4. Реакція з заліза (III) хлоридом (FeCl_3) є якісною реакцією на **феноли**. При цьому утворюються забарвлені комплексні сполуки. Кожний представник цього класу дає своє характерне забарвлення з FeCl_3 , наприклад, фенол – фіалкове:



Крезолі з FeCl_3 дають синє забарвлення, пірокатехін – зелене, а при додаванні NaOH – червоне, резорцин – фіолетове, пірогалол – червоне, α -нафтол – бузкове, β -нафтол – зелене.

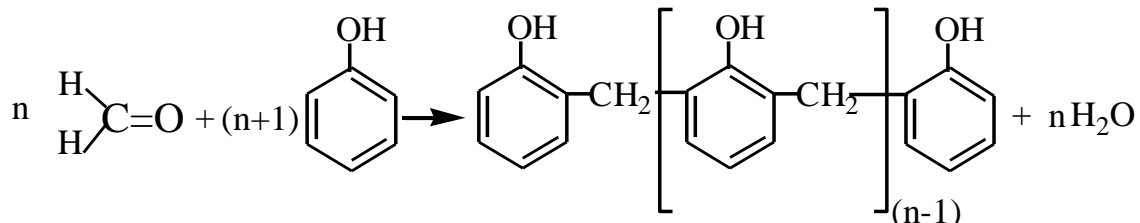
Вплив гідроксильної групи (замісник I роду) на ядро призводить до значного підвищення електронної густини в орто- і пара-положеннях. Тому феноли дуже легко вступають у реакції заміщення (заміщуються атоми Гідрогену в орто- і пара-положеннях). Завдяки дії гідроксильної групи у ядрі фенол легше галогенується, сульфонується і нітрується, ніж бензен.

5. **Реакція галогенування**. При дії на фенол галогенів три атоми Гідрогену в орто-і пара-положеннях дуже легко заміщуються на галоген:



велике практичне значення, оскільки дає змогу добувати дуже важливі полімерні сполуки – пластичні маси.

Так, фенол з формальдегідом при наявності кислого каталізатора і надлишку фенолу утворює в результаті реакції поліконденсації високомолекулярні сполуки з лінійною будовою – так звані новолачні смоли:



Новолачні смоли термопластичні, розчинні, при нагріванні плавляться, а при охолодженні знову тверднуть. Застосовують їх для виготовлення лаків і фенопластів.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – безбарвна кристалічна речовина із специфічним запахом, сильний антисептик. У промисловості використовується для виробництва ліків, барвників, фенолформальдегідних смол, синтетичних волокон, тощо. Фенол – це **знеболюючий і антисептичний препарат**. Розчин 1,4%-ного фенолу більш відомий як Орасепт – препарат для лікування захворювань горла. У стоматології – для виготовлення суміші, яка згодом використовувалася для очищення корневих каналів у зубів.

Крезол (*o*-, *n*- і *m*-ізомери) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ застосовуються для виробництва фенолформальдегідних смол, барвників та інших речовин. Вони сильніше виявляють антисептичну дію, ніж фенол.

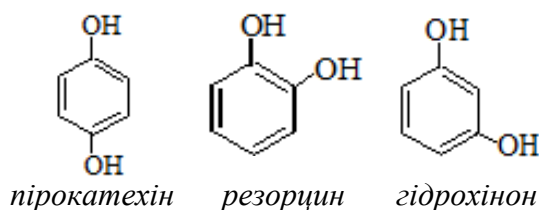
У фармації *крезол* використовується в концентрації 0,15-0,3% (як антибактеріальна речовина в рідких ліках) при внутрішньом'язових, внутрішньошкірних і підшкірних уведеннях, а також як консервант та дезінфікуюча речовина.

Нафтоли (α - і β -ізомери) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ – безбарвні кристалічні речовини з характерним запахом, важко розчиняються у воді, виявляють усі характерні властивості фенолів.

Етери та естери нафтолу застосовують у медицині: 1-нафтилсаліцилат – антисептик та протиревматичний препарат, а 1-ізопропіламіно-3-(1-нафтокси)-пропан-2-ол використовується для лікування серця.

Двохатомні феноли

Двохатомні феноли, або діоксибензени, існують у вигляді трьох ізомерів: *o*-діоксибензену, або пірокатехіну; *m*-діоксибензену, або резорцину; *n*-діоксибензену, або гідрохінону:



Деякі двохатомні феноли, найчастіше у вигляді похідних, містяться у природних речовинах, смолах тощо. Завдяки наявності в їхніх молекулах двох гідроксилів вони легко розчиняються у воді, легко окиснюються (особливо *o*- і *p*-ізомери) і вступають в усі характерні для фенолів реакції, в яких беруть участь як одна, так і дві гідроксильні групи.

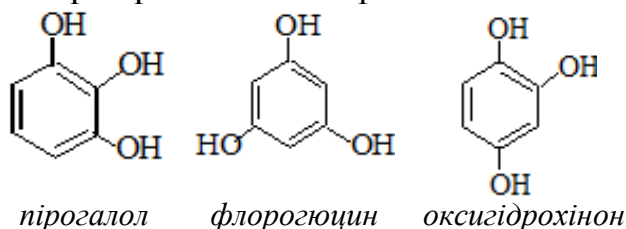
Пірокатехін – кристалічна речовина з температурою плавлення 105°C. З FeCl₃ пірокатехін дає зелене забарвлення; він дуже легко окиснюється. Міститься у багатьох рослинах, як у вільному стані, так і у вигляді естеру сульфатної кислоти. Пірокатехін є сировиною для добування гваяколу і ваніліну, які застосовуються у харчовій промисловості.

Резорцин – кристалічна речовина з температурою плавлення 118°C, з FeCl₃ дає фіолетове забарвлення. Резорцин менш отруйний, ніж пірокатехін і гідрохінон. Він застосовується для виробництва антисептичних та дезінфікуючих препаратів. Чинить антисептичну, кератолітичну, фунгіцидну дію. Застосовують при лікуванні екзем, себореї, вугревих висипах, грибкових захворюваннях шкіри (дерматомікози).

Гідрохінон – кристалічна речовина, при дії окиснювачів легко перетворюється у бензохінон (хінон). Проміжною сполукою є хінгідрон. Хінгідрон – чорно-зелена кристалічна речовина з металічним блиском. Хінгідрон може легко відновлювати активоване світлом срібло, що міститься в емульсії фотоплівки або фотопаперу у вигляді галогенідів, до металічного стану, тому застосовується як відновник у фотографії.

Трьохатомні феноли

Існує три ізомери трьохатомних фенолів:



Усі вони – кристалічні речовини.

Фенол – це знеболюючий та антисептичний препарат, що надає згубний вплив на багато мікроорганізмів. Використовують для виготовлення таких лікарських препаратів, як жарознижувальне

(аспірин) та антисептиків – ксероформ. Випускається у вигляді 5% водного розчину.

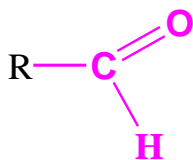
Використовується як антимікробний консервант у складі лікарських та косметичних засобів. Розчини фенолу в концентрації 0,25–0,30–0,50% є ефективними для консервування парентеральних препаратів, особливо вакцин, сироваток, інсулінів.

Пірогалол розчиняється у воді, спирті й ефірі, легко окиснюється, тому його застосовують як відновник у фотографії. У лужному розчині він застосовується при аналізі газів для вбирання кисню, для фарбування хутра і волосся.

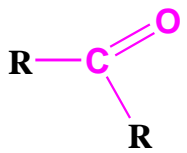
Тема 10. АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ (ОКСОСПОЛУКИ)

Органічні сполуки, в молекулах яких міститься **карбонільна група** $>C=O$ називаються **карбонільними** або **оксосполуками**. Карбонільні сполуки діляться на дві групи: альдегіди і кетони.

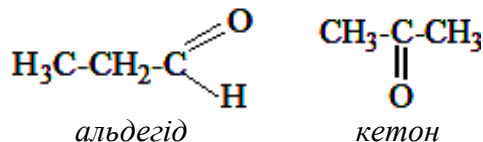
В молекулах **альдегідів** одна валентність атома Карбону карбонільної групи зв'язана з вуглеводневим радикалом, а друга – з атомом Гідрогену. Таку функціональну групу альдегідів називають **альдегідною**:



У молекулах **кетонів** обидві валентності зв'язані з вуглеводневими радикалами:



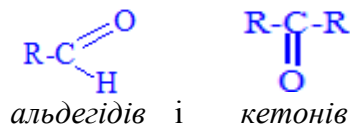
Альдегіди і кетони з однаковою кількістю атомів Карбону в молекулі ізомерні один одному. Так, наприклад, формулі C_3H_6O відповідають:



Залежно від радикалів, зв'язаних з карбонільною групою, альдегіди та кетони можуть бути жирного ряду, ненасичені, ароматичні та ін.

Альдегіди і кетони жирного ряду

Альдегіди і кетони – це оксигенні сполуки. Загальна формула:



жирного ряду, де R – вуглеводневий радикал.

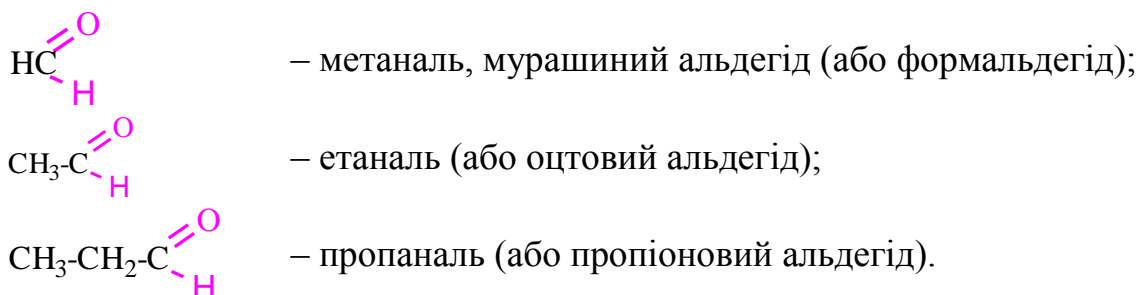
Ізомерія альдегідів зумовлена ізомерією ланцюга радикала.

Ізомерія кетонів залежить від місця карбонільної групи в молекулі, а також від ізомерії радикалів.

Назва «альдегіди» походить від загального способу добування цих сполук: альдегіди можна вважати продуктом дегідрування спиртів, тобто віднімання від молекули спирту Гідрогену. Сполучення двох

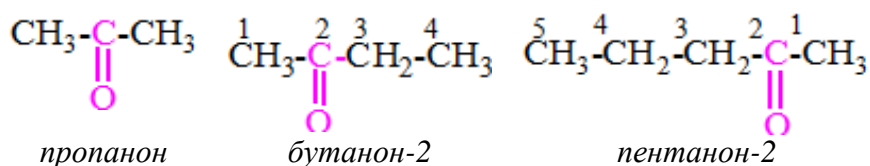
скорочених латинських слів Alcohol dehydrogenatus (дегідрований спирт) і дало назву «альдегід».

За номенклатурою IUPAC альдегіди називають, виходячи з назв відповідних вуглеводнів, додаючи закінчення **-аль**:



Атоми Карбону у ланцюзі нумерують, починаючи з того кінця, до якого найближче міститься карбонільна група.

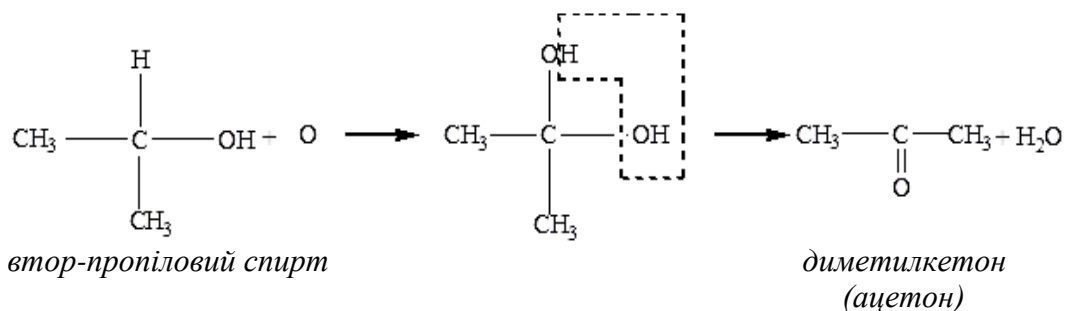
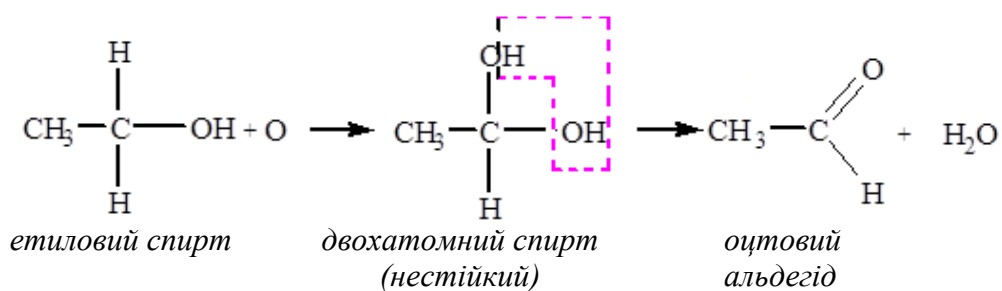
Назви кетонів утворюють від назв відповідних вуглеводнів, додаючи закінчення **-он**. Для позначення місця карбонільної групи в молекулі кетону нумерують атоми Карбону найдовшого ланцюга, починаючи з того кінця, до якого ближче міститься карбонільна група, наприклад:



Деякі кетони мають емпіричні назви, наприклад, диметилкетон (пропанон) називають ацетоном.

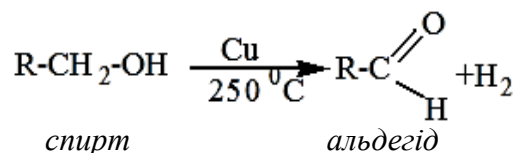
Способи добування:

1. Окиснення спиртів. Окисненням первинних спиртів добувають альдегіди, а вторинних – кетони.

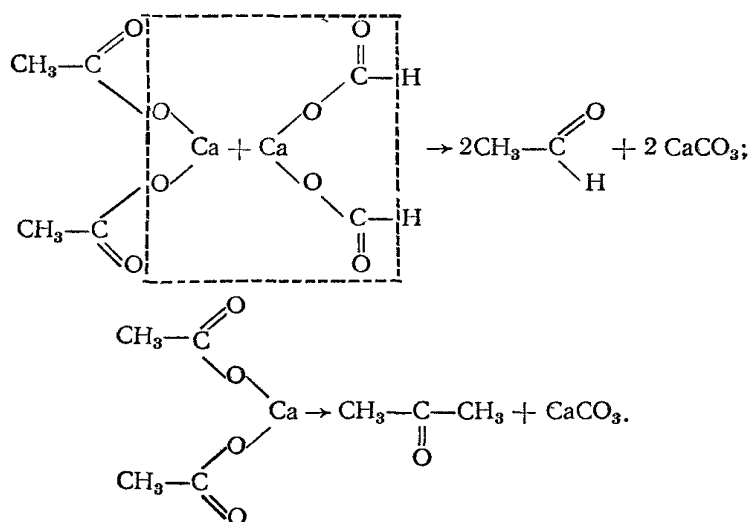


Окиснення етилового спирту біхроматом калію застосовують у лабораторних умовах для добування оцтового альдегіду.

Спирт можна окиснити й киснем повітря. Каталітичною дією міді при високій температурі цю реакцію можна здійснити і без кисню (дегідрування):



2. *Суша перегонка кальцієвих і барієвих солей карбонових кислот.*
Для добування альдегідів необхідно, щоб одна з солей була сіллю мурашиної кислоти:



Формальдегід, або мурашиний альдегід (метаналь), – газ. Альдегіди з атомами Карбону C₂–C₁₅ у молекулі – рідини, починаючи з альдегіду з атомами Карбону C₁₆ в молекулі – тверді, переважно розчинні у воді речовини. У альдегідів з атомами Карбону C₃–C₆ неприємний запах, вищі альдегіди мають приємний запах. Нижчі кетони (до кетонів з 15 атомами Карбону в молекулі) – рідини з приємним запахом, розчинні у воді; вищі кетони – тверді, нерозчинні у воді, без запаху речовини.

Хімічні властивості альдегідів і кетонів в основному зумовлені наявністю в їхніх молекулах функціональної карбонільної групи, а також радикалів, зв'язаних з нею. Електронна будова подвійного зв'язку карбонільної групи >C=O характеризується наявністю одного σ-зв'язку і одного π-зв'язку. Причому, як завжди, електронна хмара π-зв'язку розміщена у площині, перпендикулярній до площини, в якій розміщені σ-зв'язки цього атома Карбону (рис. 18):

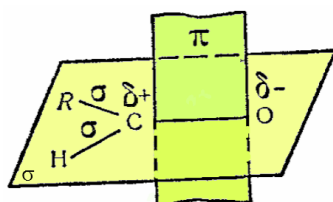
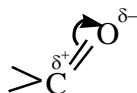
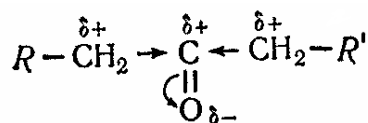


Рис. 18. Розміщення σ - і π -зв'язків у молекули альдегіду

Подвійний зв'язок карбонільної групи істотно відрізняється від подвійного зв'язку етенових вуглеводнів. Основна відмінність полягає в тому, що подвійний зв'язок карбонільної групи зв'язує атоми Карбону з електронегативним атомом Оксигену. Атом Оксигену карбонільної групи має велику електронегативність, а тому рухливі електрони π -зв'язку зміщені до Оксигену (часткова поляризація π -зв'язку). Таке зміщення зумовлює збільшення електронної густини на атомі Оксигену карбонільної групи, і атом Оксигену набуває деякого негативного заряду (δ^-), а атом Карбону – однакового за величиною позитивного заряду (δ^+):

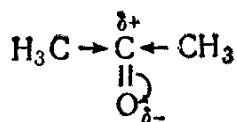


Все це викликає зміщення електронів сусідніх карбон-карбонових зв'язків:



Наявність у карбонільній групі альдегідів і кетонів поляризованого подвійного зв'язку є причиною високої реакційної здатності цих сполук. Мурашиний альдегід (метаналь) не має радикала, який є електронодонором, позитивний заряд карбонільного Карбону найбільший, а тому формальдегід є найбільш реакційноздатним.

Кетони мають два вуглеводневих радикали, а тому кетони менш реакційноздатні речовини:

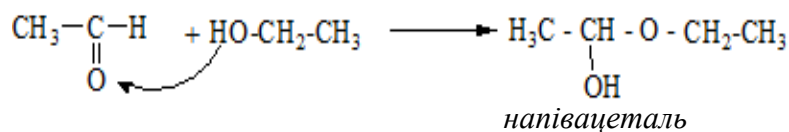


Для альдегідів і кетонів характерними є такі реакції: приєднання за рахунок подвійного зв'язку карбонільної групи; заміщення Оксигену карбонільної групи; окиснення; конденсації і полімеризації.

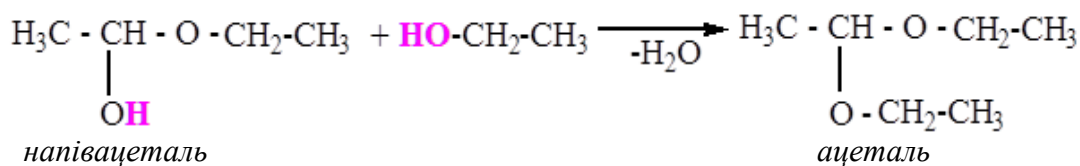
Реакції приєднання.

1. *Приєднання водню з утворенням спиртів.* Найпростішим способом відновлення альдегідів і кетонів для перетворення їх у спирти є каталітичне гідрування:

4. *Приєднання спиртів.* При взаємодії альдегідів із спиртами спочатку утворюються так звані напівацеталі:



Напівацеталі – це неповні етери гідратів альдегідів, тобто двохатомних спиртів, які не існують у вільному стані. Утворені напівацеталі реагують ще з одною молекулою спирту і, виділяючи воду, перетворюються в *ацеталі*, тобто повні етери гідратів альдегідів:

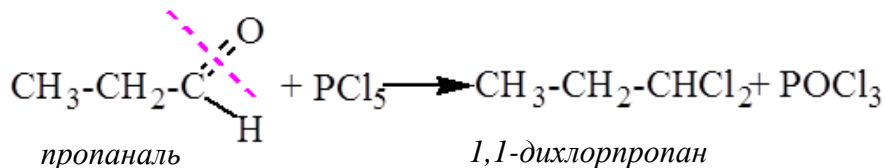


Ацеталі стійкі і їх можна виділити у чистому вигляді.

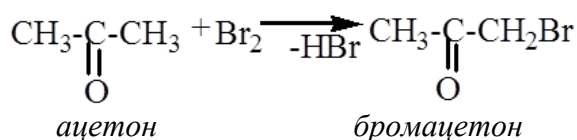
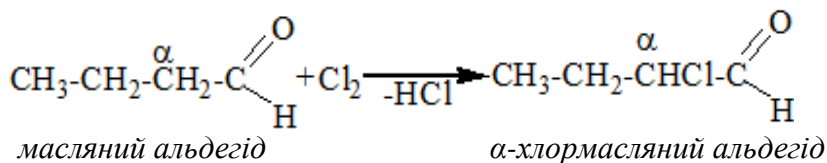
Кетони не приєднують спиртів. Ацеталі кетонів (кеталі) добувають іншими способами.

Реакції заміщення Оксигену карбонільної групи. Для альдегідів і кетонів характерні й реакції заміщення.

5. *Дія п'ятихлористого фосфору:*



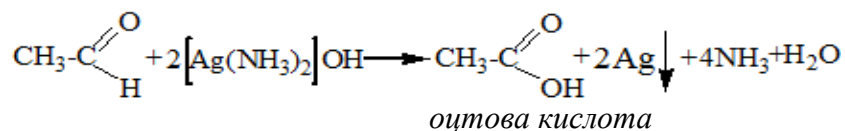
6. *Реакції заміщення атома Гідрогену в α-положенні до карбонільної групи.* При дії галогенів на альдегіди і кетони галоген заміщує насамперед атом Гідрогену в α -положенні до карбонільної групи:



Ці реакції пояснюються тим, що поляризована карбонільна група діє на сусідній атом Карбону, знижує його електронну густину (δ^+) і атоми Гідрогену на ньому набувають підвищеної реакційної здатності. Такі сполуки є сильними лакриматорами (від лат. *lacrima* – сльоза), їх пара викликає подразнення слизової оболонки очей і носа.

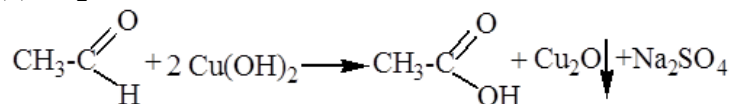
Реакції окиснення. Альдегіди дуже легко окиснюються, утворюючи кислоти з такою самою кількістю атомів Карбону в молекулі, як у вихідному альдегіді.

7. *Окиснення альдегідів аміачним розчином срібла.* Срібло виділяється у вигляді тонкого шару, утворюючи так зване «срібне дзеркало» (кетони – оксидом срібла не окиснюються):



Це **якісна реакція** на альдегіди. Її в деяких випадках використовують для сріблення ялинкових іграшок і дзеркал.

8. *Реакція відновлення гідроксиду міді (II) до Cu_2O* є також характерною реакцією (**якісною**) на альдегіди. Синій колір розчину $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагріванні з альдегідами зникає із розчину випадає червоний осад Cu_2O :

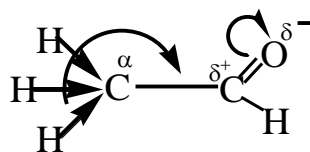


9. *Реакція з реактивом Фелінга* (його добувають змішуванням лужного розчину сегнетової солі $\text{NaOOC-CHOH-CHOH-COOK}$ з водним розчином мідного купоросу і NaOH). Це теж **якісна реакція на альдегідну групу**, інтенсивно-синій колір реактиву Фелінга при нагріванні з альдегідами зникає із розчину випадає червоний осад Cu_2O .

Кетони у звичайних умовах не окиснюються. Сильні окиснювачі (хромова суміш, KMnO_4) при підвищеній температурі окиснюють кетони з розривом ланцюга атомів Карбону біля карбонільної групи з будь-якого боку (правило Попова–Вагнера) та утворенням кислот з меншою кількістю атомів Карбону в молекулі, ніж у вихідному кетоні.

Реакції конденсації і полімеризації.

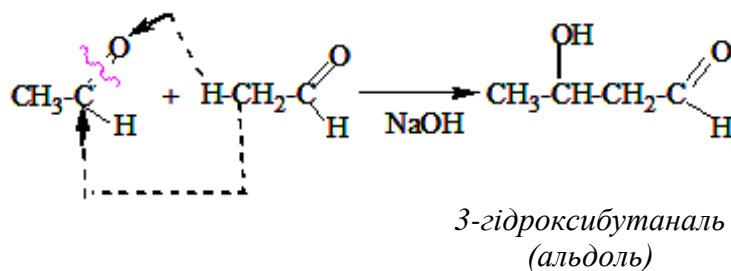
Реакції конденсації. У результаті поляризації зв'язку в карбонільній групі і виникненням деякого позитивного заряду на атомі Карбону карбонільної групи; зв'язки C-H сусіднього з карбонілом атома Карбону (α -положення) також поляризуються. Міцність зв'язку C-H в α -положенні до карбонільної групи послаблюється, і атом Гідрогену легко вступає у різноманітні реакції, в тому числі і в реакції конденсації:



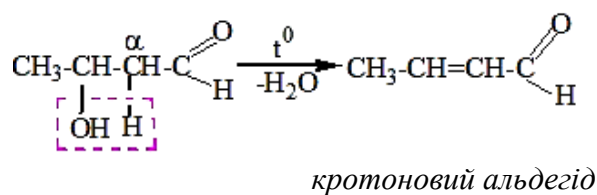
Реакції конденсації молекул альдегідів і кетонів відбуваються внаслідок взаємодії карбонільного Оксигену одної молекули альдегіду (або кетону) з Гідрогеном алкільного радикала другої молекули.

Реакція альдольної конденсації є реакцією ущільнення альдегідів і кетонів. У результаті конденсації виникає нова речовина, у молекулі якої одночасно містяться альдегідна і спиртова групи. Такі речовини виявляють властивості і альдегідів, і спиртів, звідси й назва *альдоль* (спирто-альдегіди), а конденсація називається **альдольною конденсацією**.

Оцтовий альдегід при дії розбавленого розчину луку на холоді перетворюється в альдоль:



При наявності водовіднімаючих речовин і нагріванні альдоли нестійкі і легко втрачають воду (яка утворюється за рахунок віднімання гідроксильної групи та α -атома Гідрогену), перетворюючись у ненасичені альдегіди (кротоновий альдегід):



Конденсацію, при якій з насиченого альдегіду через альдоль внаслідок віднімання води утворюється ненасичений альдегід, називають *кротоною конденсацією*.

В альдегідну і кротонову конденсації вступають і найбільш активні кетони.

Формальдегід (мурашиний альдегід, метаналь) – застосовують як дезинфікуючий та консервуючий засіб для анатомічних препаратів у вигляді 37-40%-го водного розчину («формалін»).

Ацетон (диметилкетон) – розповсюджений розчинник та речовина, що широко застосовується у фармацевтичному синтезі. Ацетон також утворюється у значних кількостях в організмі людини при розщепленні глюкози (гліколіз) у вільному стані (особливо при цукровому діабеті).

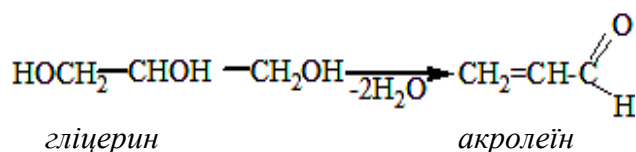
Ацетальдегід (оцтовий альдегід) – один із центральних інтермедіатів проміжного метаболізму, який бере участь в енергетичному обміні в мітохондріях у вигляді тіоефіру з коферментом. Утворюється при окисненні етилового спирту, в тому числі як метаболіт ферментативного легідування етанолу в організмі.

Альдегіди і кетони – це важливі проміжні продукти обміну речовин, які утворюються в організмі людини як продукти метаболізму моносахаридів, жирних кислот, амінокислот.

Ненасичені альдегіди і кетони

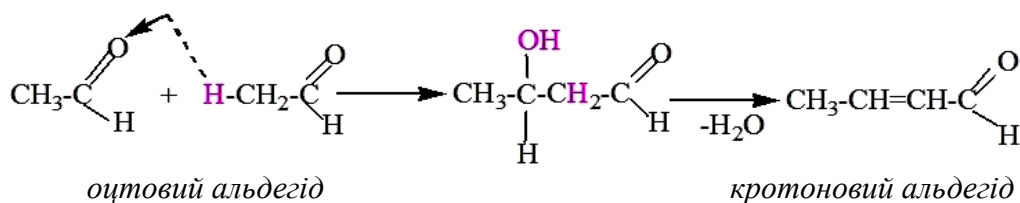
Ненасичені альдегіди і кетони характеризуються наявністю подвійних карбон-карбонових зв'язків у молекулах, що й зумовлює їх особливості.

Найпростішим представником ряду ненасичених альдегідів є *акролеїн* (пропеналь) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. Акролеїн утворюється при відщепленні від молекули гліцерину двох молекул води:

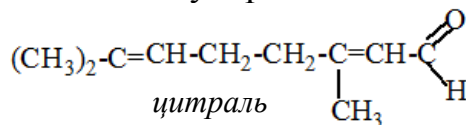


Невеликі кількості акролеїну утворюються при нагріванні жирів і масел у результаті розкладання гліцерину, що міститься в них у вигляді естерів. Акролеїн – безбарвна рідина з температурою кипіння $52,5^\circ\text{C}$. Він має дуже гострий і неприємний запах (кухонний «чад»).

Кротоновий альдегід $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ – рідина з температурою кипіння 105°C . Утворюється він при конденсації двох молекул ацетальдегіду:



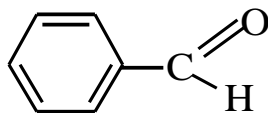
Вищі ненасичені альдегіди входять до складу пахучих речовин, які містяться у рослинах. Так, *цитраль* утворюється у результаті окиснення ненасиченого спирту гераніолу, що міститься у лимонній олії та інших ефірних оліях. Цитраль – рідина (температура кипіння 228°C) з приємним запахом лимонів, знижує кров'яний тиск, широко застосовується для синтезу іонону – речовини із запахом фіалки:



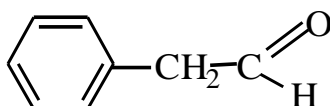
Найпростішим ненасиченим кетоном є *метилвінілкетон* $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – рідина з температурою кипіння 81°C , виявляє властивості і кетону, і етиленових вуглеводнів. Він легко полімеризується, утворюючи безбарвну, прозору, склоподібну масу, яку використовують для виробництва пластмас.

Ароматичні альдегіди і кетони

Ароматичні альдегіди – це похідні ароматичних вуглеводнів, молекули яких містять альдегідну групу. Можливі два типи ароматичних альдегідів: альдегіди, в молекулах яких альдегідна група зв'язана безпосередньо з бензеновим ядром, найпростішим представником яких є бензальдегід:



і альдегіди, в молекулах яких альдегідна група зв'язана з бічним ланцюгом, наприклад, фенілоцтовий альдегід:

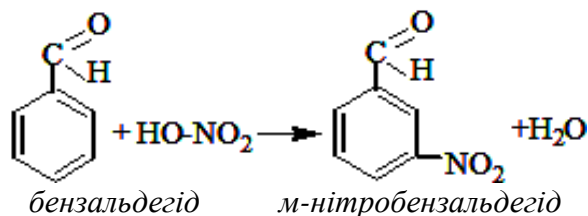


Альдегіди з альдегідною групою у бічному ланцюзі за хімічними властивостями не відрізняються від альдегідів жирного ряду.

Ароматичні кетони – це похідні ароматичних вуглеводнів, у молекулах яких міститься карбонільна група, зв'язана з двома ароматичними радикалами (ароматичні кетони) або ароматичним та аліфатичним радикалами (жирно-ароматичні кетони). Найпростішим представником ароматичних кетонів є бензофенон $C_6H_5-CO-C_6H_5$. Розчинність бензофенону в маслах, хімічна стійкість, приємний запах з нотками герані та троянди роблять його незамінним у парфумерних композиціях. Здатність його похідних поглинати або відбивати УФ-промені визначає їх застосування у багатьох косметичних засобах. Прикладом жирно-ароматичних кетонів є – ацетофенон $C_6H_5-CO-CH_3$.

Ароматичні альдегіди – переважно важкорозчинні у воді рідини з приємним запахом. Ароматичні альдегіди за рахунок альдегідної групи вступають в усі характерні реакції альдегідів жирного ряду.

Реакція заміщення у бензеновому ядрі. Як замісник другого роду альдегідна група в реакціях заміщення спрямовує будь-який наступний замісник у метоположення до себе:



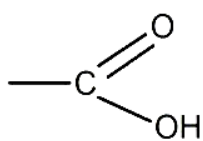
Ароматичні кетони не реагують з гідросульфідом натрію, а в усі інші реакції, характерні для кетонів жирного ряду, вступають.

Бензойний альдегід – безбарвна із запахом гіркою мигдалю рідина з температурою кипіння $179^\circ C$. На повітрі він швидко окиснюється, перетворюючись на бензойну кислоту. У природі зустрічається у вигляді глікозиду амігдаліну у гіркому мигдалі,

кісточках слив, персиків, абрикос. Амигдалін застосовується у кондитерському виробництві, у парфюмерії, для синтезу барвників і ліків.

Ацетофенон – безбарвні кристали із запахом квіток черемхи (температура плавлення 20°C, кипіння 202°C). Ацетофенон міститься у кам'яновугільній смолі. Ацетофенон застосовують в органічному синтезі, виробництві пластичних мас, фармацевтичних і парфумерних препаратів.

Тема 11. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ



Карбонові кислоти – це органічні сполуки, у молекулах яких міститься одна або кілька функціональних **карбоксільних груп** (карбоксілів):

Карбонові кислоти можна розглядати як похідні вуглеводнів, у молекулах яких атом Гідрогену заміщений на карбоксільну групу, наприклад, метан CH_4 при заміщенні дає оцтову кислоту CH_3COOH .

За *вуглеводневим радикалом* розрізняють жирні кислоти (насичені і ненасичені), ароматичні та кислоти ряду циклопарафінів; за *кількістю карбоксільних груп*, які визначають *основність кислот*, у молекулі – одно-, дво-, три- і багатоосновні кислоти.

Органічні кислоти можуть містити різні функціональні групи. Наявність у молекулі кислоти тієї чи іншої функціональної групи надає кислотам подвійних властивостей, наприклад, кислоти з гідроксільною групою OH – *спиртокислоти* (або оксикислоти) (гліколева кислота CH_2OHCOOH), – виявляють властивості спиртів і кислот; кислоти з аміногрупою NH_2 – *амінокислоти* (амінооцтова кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) – виявляють властивості амінів і кислот.

Одноосновні карбонові кислоти

Одноосновні насичені карбонові кислоти. Загальна формула одноосновних насичених карбонових кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Одноосновні карбонові кислоти можна розглядати як похідні вуглеводнів, у молекулах яких один атом Гідрогену заміщений на карбоксільну групу –**COOH**.

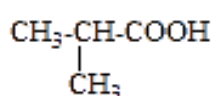
Кислоти, в молекулах яких є один, два і три атоми Карбону, не мають ізомерів. Якщо у молекулі кислоти є чотири атоми Карбону, то кислота має два ізомери, для кислоти складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ відомо чотири ізомери. Кількість ізомерів збільшується із зростанням довжини карбонового ланцюга.

За номенклатурою IUPAC назви одноосновних карбонових кислот утворюють від назв насичених вуглеводнів, додаючи закінчення **-ова кислота**. Карбоновий ланцюг молекули нумерують, починаючи з карбоксільної групи, наприклад:

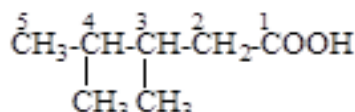
HCOOH
метанова кислота

CH_3COOH
етанова кислота

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
пропанова кислота

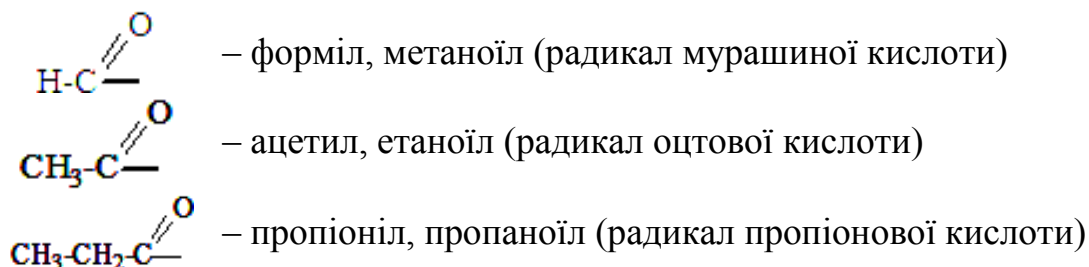


2-метилпропанова кислота



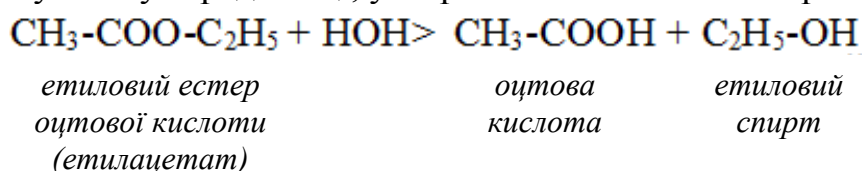
3,4-диметилпентанова кислота

Залишки кислот, утворені відніманням гідроксильної групи від карбоксилу кислоти, називають *кислотними*, або *ацильними*, *радикалами* – **ацилами** (від латинського *acidum* – кислота). Назви їх утворюють від кореня назви кислоти, додаючи закінчення **-ил, -іл (-оїл)**, наприклад:

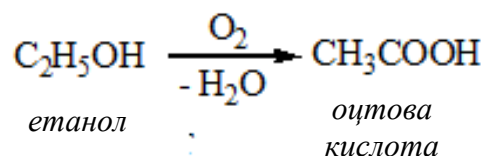


У природних умовах деякі кислоти зустрічаються у вільному стані або частіше у вигляді естерів. Відомо ряд загальних способів добування одноосновних карбонових кислот, які описано нижче.

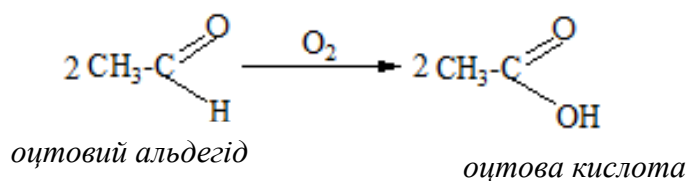
1. *Омилення естерів*. У результаті омилення або гідролізу естеру в кислому чи лужному середовищі, утворюються кислота і спирт:



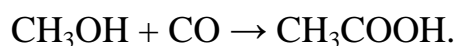
2. *Окиснення первинних спиртів*:



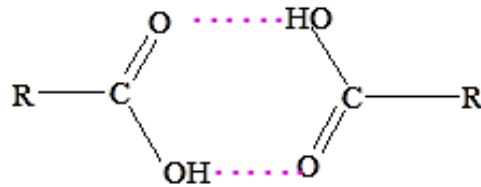
3. *Окиснення альдегідів*:



У промисловості кислоти добувають окисненням парафінових вуглеводнів киснем повітря або киснем при високій температурі. Тепер розроблено спосіб добування оцтової кислоти оксосинтезом (при великому тиску і нікелевому каталізаторі) за схемою:

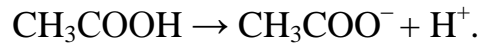


На фізичні властивості карбонових кислот значний вплив має асоціація молекул за рахунок водневих зв'язків. У твердому і рідкому стані карбонові кислоти перебувають переважно у вигляді циклічних димерів:



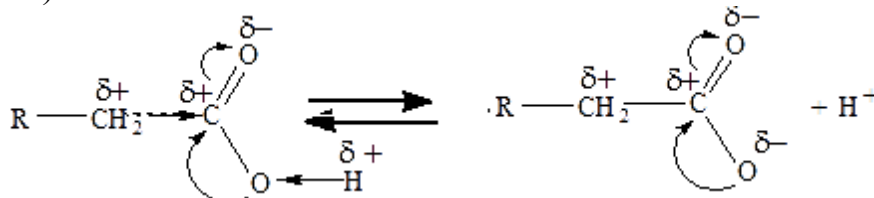
Температури плавлення і кипіння кислот вищі, ніж відповідних їм спиртів. Це, очевидно, зумовлено більшою міцністю водневих зв'язків.

Найхарактерніші хімічні властивості карбонових кислот пов'язані з карбоксильною групою. Карбонові кислоти у водних розчинах дисоціюють на катіон Гідрогену та кислотний аніон:

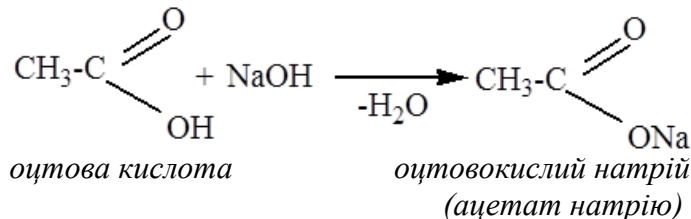


Тому розчинні у воді карбонові кислоти забарвлюють лакмус у червоний колір, проводять електричний струм, мають кислий смак, тобто вони є електролітами і виявляють кислотні властивості.

Властивості атома Гідрогену карбоксильної групи. З погляду електронної будови це пояснюється тим, що атом Оксигену карбонільної групи, будучи електронегативним, викликає зміщення на себе електронної хмари від атома Карбону. Атом Карбону, набуваючи при цьому позитивного заряду, притягує до себе електронну хмару від атома Оксигену гідроксильної групи, який у результаті цього відтягує на себе електрон атома Гідрогену. Внаслідок цього атом Гідрогену відщеплюється від молекули кислоти у вигляді позитивно зарядженого йона (протона):

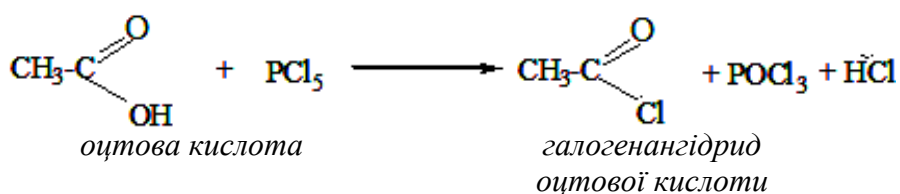


1. Утворення солей. Атом Гідрогену карбоксилу при взаємодії кислоти з лужними металами, їх оксидами і лугами заміщується на атом металу з утворенням солей:



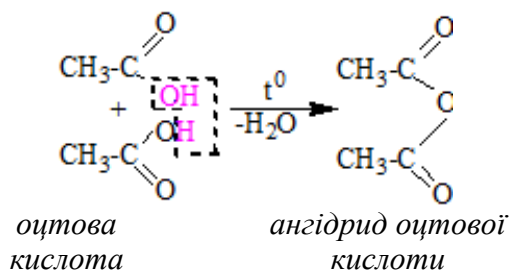
Властивості гідроксилу карбоксильної групи. Заміщення гідроксилу карбонових кислот приводить до утворення **функціональних похідних карбонових кислот.**

1. Заміщення гідроксилу на галоген. При дії на кислоту сполук Фосфору з галогенами або хлористого тіонілу SOCl_2 гідроксильна група кислоти заміщується на галоген з утворенням галогенангідридів кислот, наприклад, хлорангідрид оцтової кислоти:

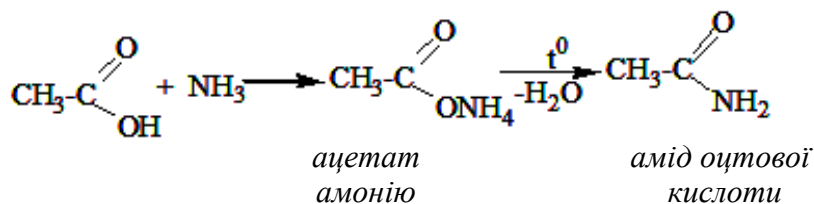


Галогенангідриди – найактивніші ацилюючі речовини, тобто сполуки, за допомогою яких радикал ацил можна ввести в інші молекули.

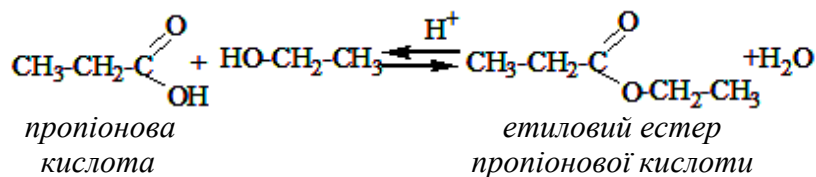
2. **Заміщення гідроксилу кислотним залишком з утворенням ангідридів кислот.** Ангідриди карбонових кислот можна розглядати як продукти, утворені в результаті відщеплення молекули води від двох молекул кислоти:



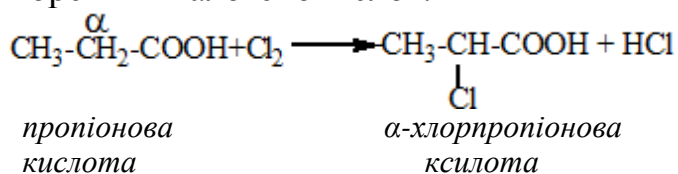
3. Заміщення гідроксилу залишком аміаку приводить до утворення **амідів кислот**:



4. Заміщення гідроксилу кислоти залишком спирту – **реакція естерифікації** приводить до утворення **естерів** (при нагріванні з H₂SO₄, HCl тощо):

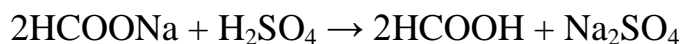


Властивості радикалів карбонових кислот. Як довів В. В. Марковников, карбоксильна група, як і карбонільна, посилює реакційну здатність α-водневих атомів. Тому атоми Гідрогену в радикалах кислот здатні замінюватися на галогени в α-положенні до карбоксилу з утворенням галогенокислот:

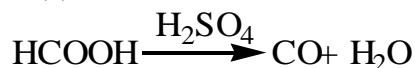


Мурашина (метанова) кислота – розчинна у воді рідина з різким запахом, при попаданні на шкіру викликає опіки. Пара мурашиної кислоти при вдиханні сильно подразнює дихальні шляхи. Вперше мурашину кислоту було виділено з мурашок, чому вона й дістала таку назву. У вільному стані вона міститься також у жалкій кропиві, сечі і поті тварин.

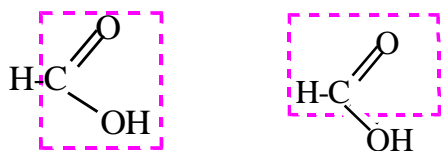
У промисловості мурашину кислоту добувають з її натрієвої солі, при дії на неї кислоти:



При нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою мурашина кислота розкладається:

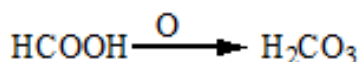
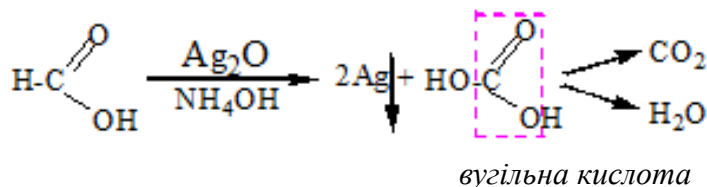


За хімічними властивостями мурашина кислота відрізняється від інших одноосновних кислот тим, що має властивості й будову не тільки кислоти, а й альдегіду:



карбоксильна група альдегідна група

Мурашина кислота, як і альдегіди, є сильним відновником (дає реакцію «срібного дзеркала») і легко окиснюється:



Мурашину кислоту застосовують як дезинфікуючий засіб у виробництві консервів, спирту; для виготовлення каталізаторів; в медицині тощо.

Оцтова кислота – типовий представник жирних кислот. Безводна оцтова кислота при температурі до +16,6°C – кристалічна маса, яку називають льодяною оцтовою кислотою. Оцтова кислота має характерний гострий запах, розчиняється у воді, спирті, ефірі, бензені. Є кінцевим продуктом спиртового і молочнокислого бродіння.

У промисловості оцтову кислоту добувають багатьма способами, зокрема сухою перегонкою деревини в суміші з метиловим спиртом і ацетоном.

Для оцтової кислоти характерні усі реакції кислот, які було розглянуто раніше.

Оцтову кислоту широко застосовують у різних галузях промисловості, наприклад, при синтезі ліків, барвників, для добування оцтового ангідриду, естерів, у харчовій промисловості як консервант та як смакова добавка тощо.

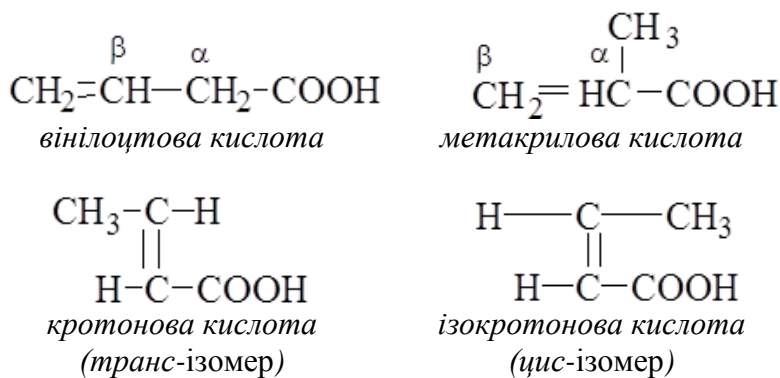
Вищі жирні кислоти у вигляді естерів входять до складу жирів, восків. Найбільше значення мають пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$ кислоти. Це тверді нерозчинні у воді речовини. Вони не мають запаху, смаку. Разом з ненасиченими кислотами (наприклад, олеїною) ці кислоти зустрічаються у природі у вигляді гліцеринових естерів, які є основними складовими частинами рослинних і тваринних жирів.

Одноосновні ненасичені карбонові кислоти

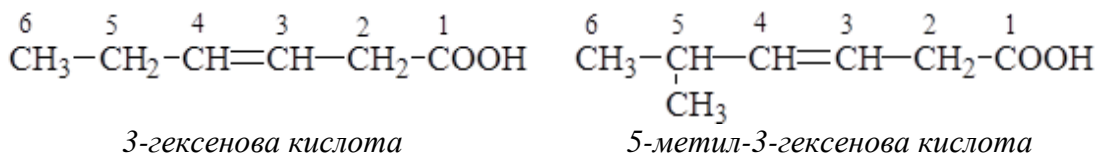
Одноосновні ненасичені карбонові кислоти можна розглядати як похідні ненасичених вуглеводнів, у молекулах яких атом Гідрогену заміщено на карбоксильну групу.

Для одноосновних ненасичених кислот, як і для ненасичених вуглеводнів, крім ізомерії будови карбонового ланцюга та місця подвійного зв'язку, властива просторова (*цис*-, *транс*-) ізомерія.

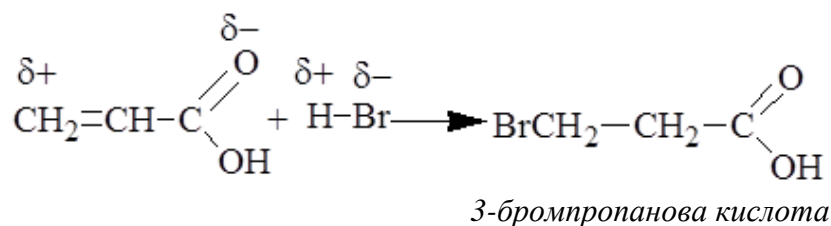
Так, для кислоти з чотирма атомами Карбону в молекулі відомо чотири ізомери:



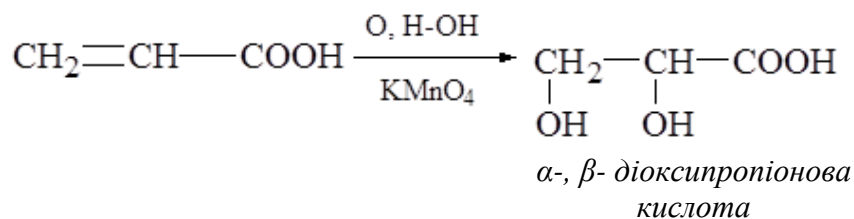
За номенклатурою IUPAC назви одноосновних ненасичених карбонових кислот утворюють від назв відповідних вуглеводнів, позначаючи цифрою місце подвійного зв'язку. Карбоновий ланцюг нумерують, починаючи з карбоксильної групи, наприклад:



Найважливішими одноосновними ненасиченими карбоновими кислотами є такі:



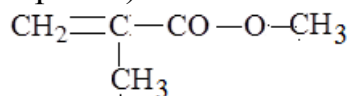
2. *Реакції окиснення.* При обережному окисненні перманганатом калію у лужному середовищі відбувається приєднання води і кисню з утворенням діоксикислот:



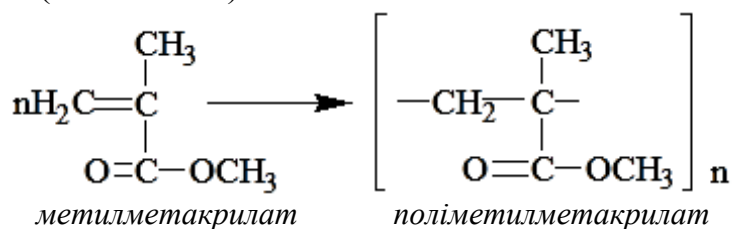
Акрилова кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – рідина з різким подразнюючим кислим запахом і температурою кипіння 140°C . Широкого застосування знайшли естери акрилової кислоти.

Метилловий естер акрилової кислоти $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (метакрилат) широко застосовують для виробництва полімерів – органічного скла, в зубних протезах, твердих контактних лінзах.

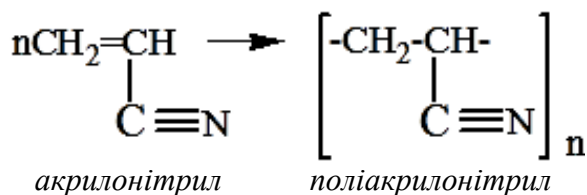
Метакрилова кислота при наявності метилового спирту утворює метилловий естер (метилметакрилат):



який легко полімеризується, утворюючи склоподібний полімер – *органічне скло* (плексиглас):



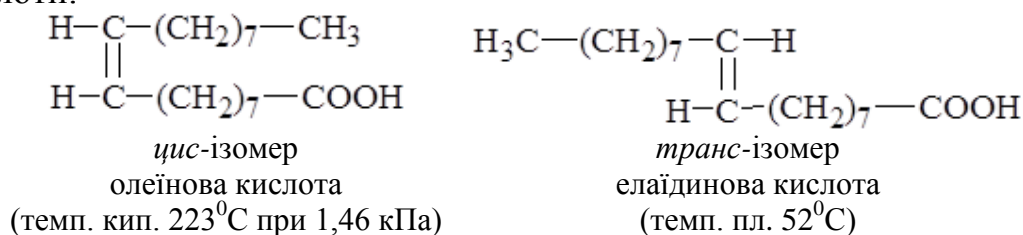
Нітрил акрилової кислоти (акрилонітрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ у присутності каталізаторів полімеризується з утворенням *поліакрилонітрилу*, який використовують для виробництва синтетичного волокна *нітрон*:



Здатність ненасичених крабонових кислот та їх похідних до полімеризації використовується з метою створення важливих для медицини пластичних мас. Акрилова та метакрилова кислоти утворюють полімери – поліакрилати та поліметакрилати, що застосовуються в стоматології.

З вищих одноосновних ненасичених кислот велике значення має *олеїнова* кислота $C_{17}H_{33}COOH$, яка входить до складу майже всіх природних естерів гліцерину. Особливо багато її в оливковій (80%), мигдальній (77%) і соняшниковій оліях.

Ізомером олеїнової кислоти є *елаїдинова* кислота, яка утворюється при дії на олеїнову кислоту незначної кількості нітритної кислоти:



Лінолева (льняна) $C_{17}H_{31}COOH$, яка містить два ізольованих подвійних зв'язки та *ліноленова* $C_{17}H_{29}COOH$ кислоти, яка має три ізольованих подвійних зв'язки – маслянисті рідини.

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – лінолева кислота;

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – ліноленова кислота.

У вигляді естерів гліцерину вони містяться у багатьох рослинних оліях і зумовлюють особливу властивість висихаючих олій, оскільки дуже поглинають кисень повітря і тверднуть (легка полімеризація). Лінолевої кислоти багато знаходиться у льняній олії (близько 50%).

Дикарбонові кислоти

Дикарбоновими або *двохосновними кислотами* називають органічні сполуки, молекули яких містять дві карбоксильні групи. Розрізняють насичені і ненасичені дикарбонові кислоти. Склад насичених дикарбонових кислот можна зобразити загальною формулою $C_nH_{2n}(COOH)_2$. Найважливіші представники гомологічного ряду цих кислот з нерозгалуженою структурою, їх формули, назви і фізичні константи наведено у *табл. 6*.

Таблиця 6

Насичені дикарбонові кислоти

Формула	Назва за номенклатурою	
	<i>систематичною</i>	<i>історичною</i>
HOOC-COOH	етандіова	щавлева
HOOC-CH ₂ -COOH	пропандіова	малонова

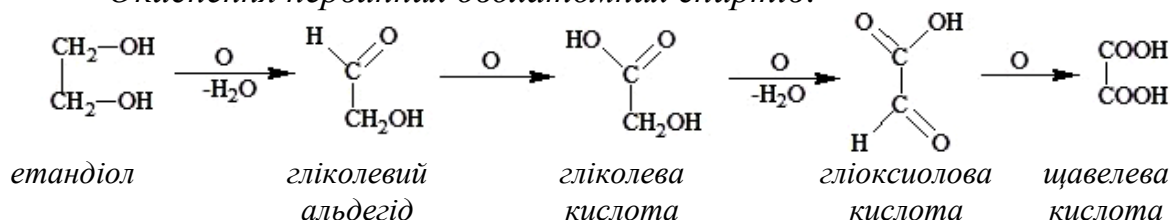
HOOC-(CH ₂) ₂ COOH	бутандіова	янтарна
HOOC-(CH ₂) ₃ COOH	пентандіова	глутарова

Дикарбонові кислоти називають переважно за історичною номенклатурою. За систематичною номенклатурою ці кислоти називають так: до назви відповідного насиченого вуглеводню з такою самою кількістю атомів Карбону, як і в головному ланцюгу дикарбонової кислоти, додають закінчення **-діова** і слово *кислота*.

Деякі дикарбонові кислоти містяться в рослинах переважно у вигляді солей. Так, щавлева кислота міститься у щавлі у вигляді кислій калієвої солі HOOC-COOK, малінова кислота – у буряках.

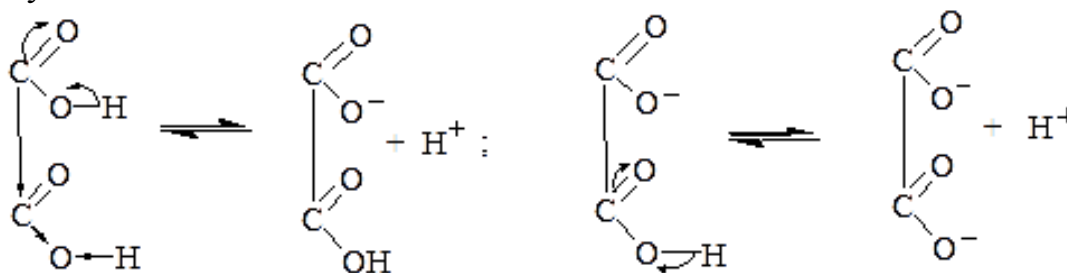
Двохосновні кислоти можна синтезувати такими самими способами, як і одноосновні карбонові кислоти.

Окиснення первинних двохатомних спиртів:



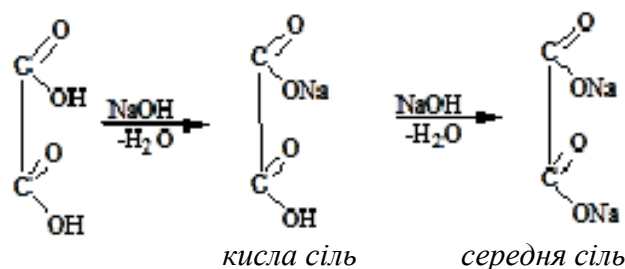
Усі дикарбонові кислоти – тверді кристалічні розчинні у воді речовини. Двохосновні насичені кислоти більш сильні, ніж відповідні одноосновні. Сила кислоти тим більша, чим коротший карбоновий ланцюг, що зв'язує карбоксильні групи. Двохосновні кислоти вступають у такі самі реакції, як і одноосновні.

Дисоціація кислот. Дисоціація двохосновних кислот на йони відбувається послідовно:



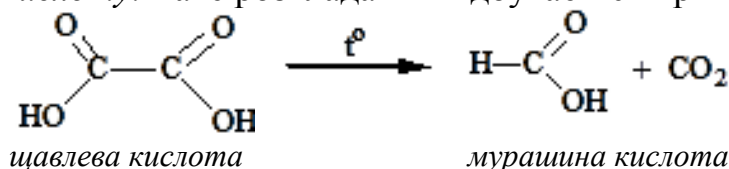
Оскільки у молекулах дикарбонових кислот є дві карбоксильні групи, то вони можуть утворювати два ряди похідних (в утворенні яких беруть участь один карбоксил або два): солі, естери, амідни та ін.

1. Утворення кислих і середніх солей. Наприклад, щавлева кислота утворює середні і кислі солі, які називають **оксалатами**:

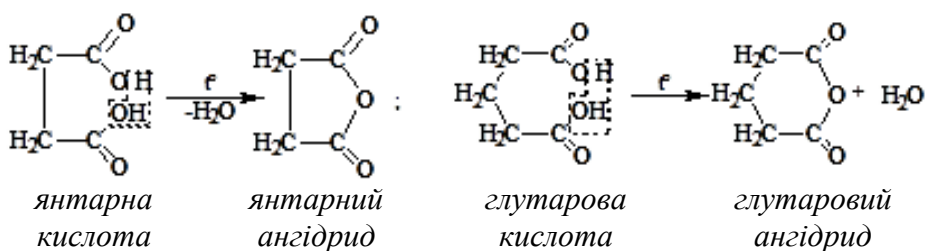


Крім того, є реакції, характерні лише для двохосновних кислот.

2. Розкладання з виділенням діоксиду Карбону і перетворенням на одноосновну кислоту. Таке розкладання відбувається при нагріванні:



3. Утворення циклічних похідних (*ангідридів*). При нагріванні дикарбонових кислот, починаючи з янтарної кислоти, утворюється циклічний ангідрид і виділяється вода:



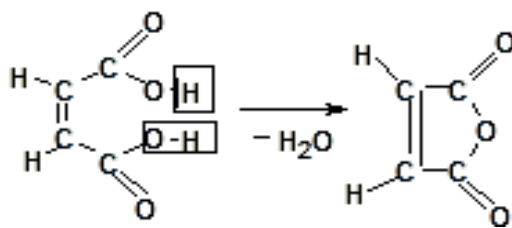
Щавлева (оксалатна) кислота – біла кристалічна речовина, добре розчиняється у воді. У вільному стані, а також у вигляді солей щавлева кислота досить поширена в природі. У значних кількостях щавлева кислота міститься у ревені, щавлі, кислиці (*Oxalis acetosella*). Від назв останніх двох рослин ця кислота одержала свою історичну назву.

Щавлева кислота при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 легко розкладається на оксиди вуглецю і воду:



Щавлеву кислоту та її солі використовують у промисловості при дубленні шкіри, при фарбуванні тканин, як каталізатор реакцій полімеризації і конденсації, для відбілювання соломи, при виготовленні чорнила, для обробки горіхового дерева тощо.

Янтарна кислота була виявлена Г. Агріколою в продуктах перегонки бурштину (янтарю). Бурштин – це закам'яніла смола стародавніх хвойних дерев. У бурштині міститься близько 4,5% янтарної кислоти. Цю кислоту і в наш час добувають перегонкою відходів бурштину. У промисловості янтарну кислоту добувають каталітичним гідруванням малеїнової кислоти:

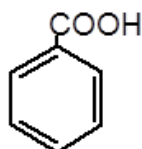


Ангідрид малеїнової кислоти застосовується для синтезу полімерних матеріалів і яблучної кислоти.

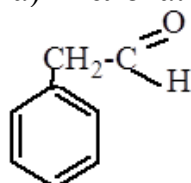
Ароматичні кислоти. Ароматичними карбоновими кислотами називаються похідні бензену, в ядрі якого один або кілька атомів Гідрогену заміщені карбоксильними групами. Кислоти, у молекулах яких карбоксильні групи містяться в бічних ланцюгах бензенового ядра, є жирно-ароматичними.

Ароматичні кислоти бувають одно-, двоосновні і т. ін. Крім того, жирно-ароматичні кислоти бувають насиченими і ненасиченими.

Найпростішим представником ароматичних кислот є бензойна кислота:



Назви кислот частіше тривіальні. Кислоти з карбоксилем у бічному ланцюзі називають як заміщені аліфатичні кислоти, наприклад, 2-фенілетанова (або 2-фенілоцтова) кислота:



фенілоцтова кислота

Бензойна та фенілоцтова кислоти широко розповсюджені в клітинах та біологічних рідинах живих організмів. Ці сполуки є продуктами нормального обміну речовин (метаболітами) або утворюються в організмі людини та тварин в процесі біотрансформації чужорідних хімічних сполук – *ксенобіотиків* (лікарських засобів, промислових отрут тощо).

Ароматичні кислоти – тверді кристалічні речовини. Внаслідок впливу бензольного ядра на карбоксил ароматичні кислоти сильніші, ніж кислоти жирного ряду. Ароматичні кислоти вступають в усі характерні реакції для кислот жирного ряду.

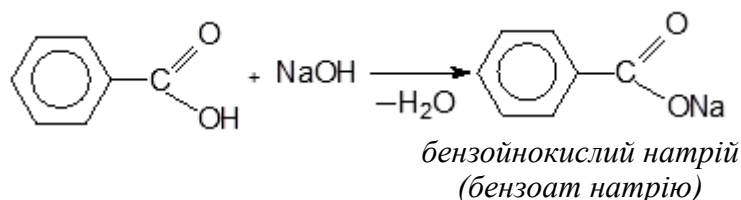
Найважливішим представником одноосновних ароматичних кислот є бензойна кислота C_6H_5-COOH . Бензойна кислота має антисептичні властивості і застосовується у медицині та фармації у вигляді мазей; її використовують для виробництва барвників та синтезу багатьох лікарських засобів, консервування харчових продуктів тощо.

У природі ароматичні кислоти зустрічаються як у вільному стані, так і у вигляді складних ефірів. У вільному стані бензойна кислота міститься в деяких смолах, наприклад, у бензойній, у плодах журавлини та ін.

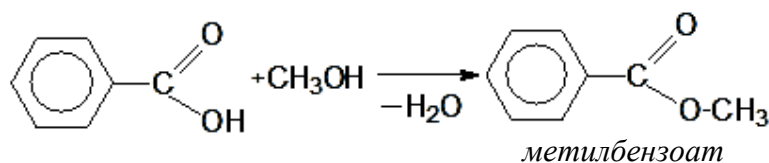
Бензойна кислота може вступати у різноманітні реакції, як за карбоксильною групою, так і за бензеновим ядром.

Реакції карбоксильної групи (утворення солей, естерів, галогенангідридів та ін.):

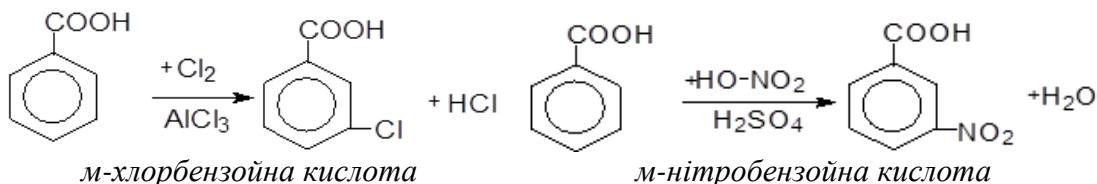
1. Утворення солей:



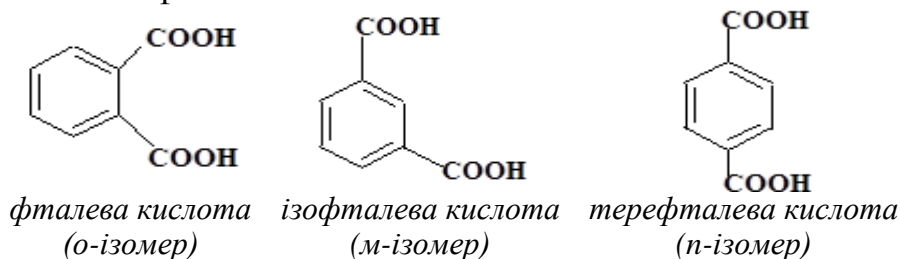
2. Утворення естерів:



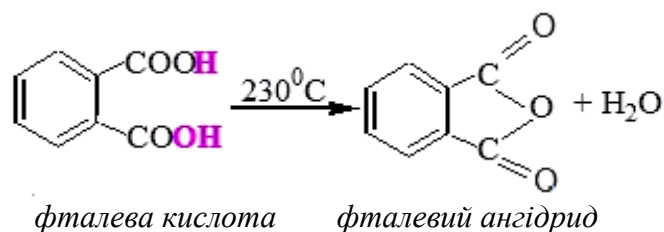
Реакції заміщення у бензеновому ядрі. Атоми Гідрогену бензенового ядра можуть заміщуватися у мета-положенні (оскільки карбоксильна група $-\text{COOH}$ – замісник II роду) на галоген, нітро- та сульфогрупи з утворенням відповідно галогенокислоти, нітрокислоти, сульфокислоти:



Двохосновні ароматичні карбонові кислоти. Найпростішими представниками двохосновних ароматичних кислот є фталева, терефталева й ізофталева кислоти:

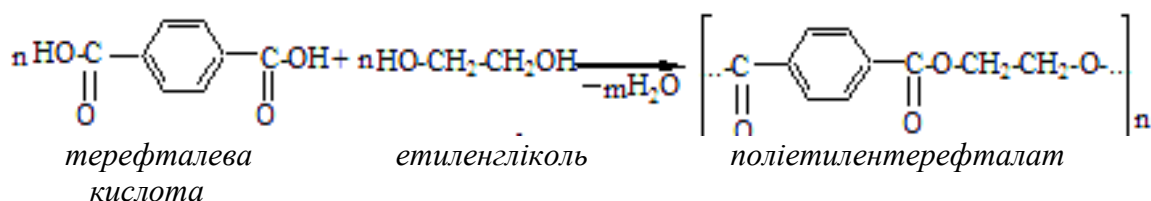


Найбільше значення мають фталева і терефталева кислоти. Фталева кислота утворюється при окисненні ксилолу. При нагріванні вище від температури плавлення (199°C) фталева кислота утворює ангідрид:

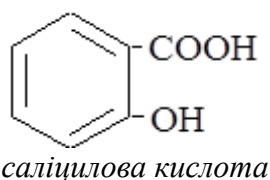


Фталеву кислоту і фталевий ангідрид широко застосовують для синтезу барвників. Продуктом конденсації фталевого ангідриду з фенолом є фенолфталеїн. Велику кількість фталевого ангідриду використовують у виробництві метилового, етилового та інших естерів фталевої кислоти, які застосовують як пластифікатори для синтетичних полімерів, наприклад, полівінілхлориду. Диметилловий естер фталевої кислоти (диметилфталат) – ефективний репелент.

Останнім часом набула великого значення терефталева кислота. Взаємодією її з етиленгліколем добувають поліетилентерефталат – полімер, з якого виробляють синтетичне волокно *лавсан* (терилен):

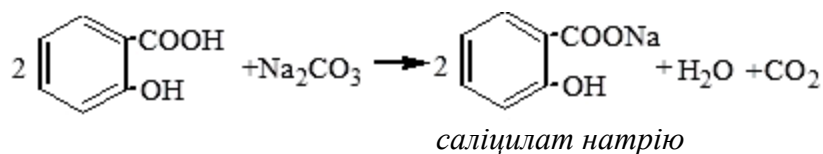


Ароматичні оксикислоти (фенолокислоти). З оксибензойних кислот найважливіше значення має *саліцилова кислота*, яка зустрічається в деяких рослинах у вигляді глікозидів, наприклад в корі верби (від лат. *salix* – «верба» походить назва кислоти), в ефірних оліях квітів:

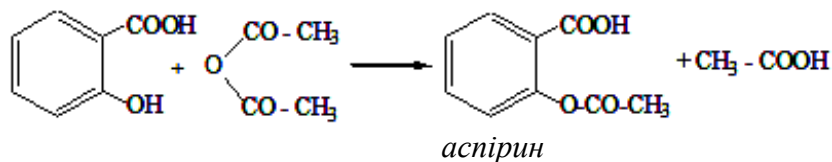


Хімічні властивості саліцилової кислоти визначаються наявністю в її молекулі фенольного гідроксилу, карбоксильної групи і бензенового ядра. Як фенол, саліцилова кислота утворює з FeCl_3 комплексну сполуку з характерним фіолетовим забарвленням.

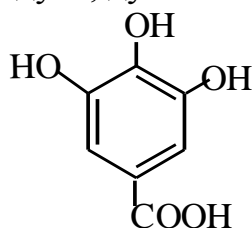
З карбонатами лужних металів у реакцію вступає тільки карбоксильна група молекули саліцилової кислоти. При цьому утворюються солі – *саліцилати*:



Саліцилова кислота при взаємодії з ангідридом або хлорангідридом оцтової кислоти утворює *аспірин* (ацетилсаліцилова кислота), який широко використовується як жарознижувальний медичний препарат:



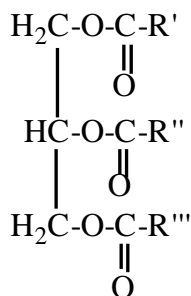
Ароматичні триоксикарбонові кислоти. З цієї групи кислот найважливіше значення має 3,4,5-триоксибензойна, або *галова*, кислота. Галова кислота і її похідні входять до складу дубильних речовин (чорнильні горішки дуба, дубова кора, листя чаю):



Галова кислота виявляє сильні відновні властивості, її використовують як барвник для приготування чорнила, похідні галової кислоти застосовують при дубленні шкіри.

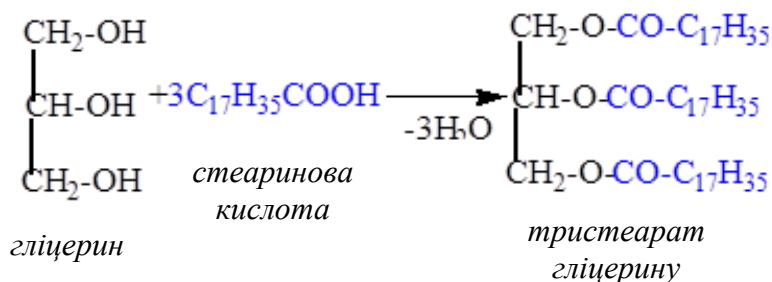
Тема 12. ЖИРИ

У природі дуже поширені естери гліцерину і вищих карбонових кислот, які називають жирами. На основі досліджень було зроблено висновок, що **жири** – це повні естери трьохатомного спирту гліцерину і вищих насичених і ненасичених монокарбонових кислот. Склад і будову жирів можна зобразити загальною формулою:



де, R', R'', R''' – радикали вищих насичених і ненасичених монокарбонових кислот.

Синтез жирів економічно не вигідний. Тому практичне значення має лише добування жирів з природних джерел – тварин і рослин. Вперше жир синтезував Бертло у 1854 р., нагріваючи гліцерин з кислотами у запаяних трубках:



Жири, у зв'язку з тим, що до їх складу входить залишок гліцерину, називають ще **гліцерідами**.

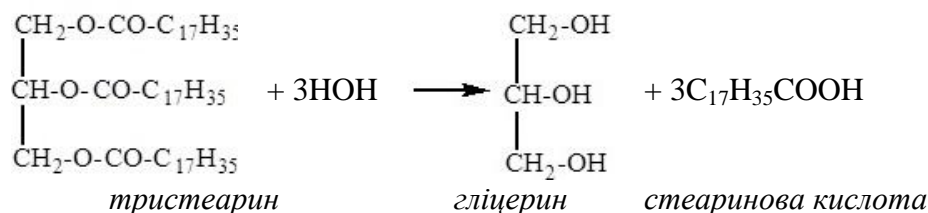
У природних жирах залишки кислот мають, як правило, нерозгалужений карбоний ланцюг і містять парну кількість атомів Карбону. Жири, що містять залишки однакових кислот (R = R' = R''), називають **простими**. Якщо ж залишки R, R', R'' різні, то такі тригліцериди називають **змішаними**.

Деякі жири при звичайній температурі – тверді речовини (наприклад, бараняче і яловиче сало), інші – м'які або рідкі. Рідкі жири називають **оліями**.

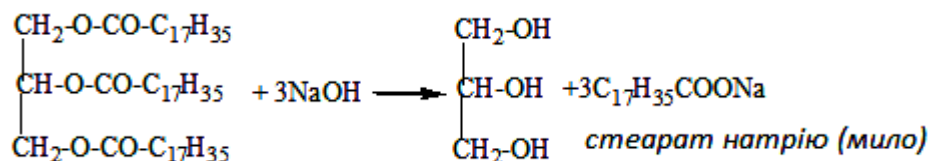
Температура плавлення жирів залежить від того, які кислоти входять до їх складу. **Тваринні жири** (яловичий, баранячий, свинячий) – тверді жири, в їх молекулах переважають залишки насичених кислот (наприклад, пальмітинової і стеаринової). **Рослинні жири** – олії містять переважно залишки ненасичених кислот (олеїнової, лінолевої і ліноленової та деяких інших) – рідкі. Тому визначення температури

плавлення жирів дає певне уявлення про їх склад. Жири добре розчиняються в діетиловому ефірі, бензені, толуені і бензині; дуже погано розчиняються у воді, утворюючи емульсії.

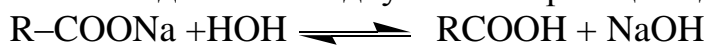
Найважливішою властивістю жирів є їх *гідроліз*, який відбувається при наявності води під впливом кислот, лугів або ферментів з розщепленням на гліцерин і кислоти:



Омилення лугами. Трудність омилення жирів водою полягає в тому, що вони погано розчиняються у воді і поверхня стикання жиру і води дуже мала. Луги здатні утворювати емульсії жирів, внаслідок чого поверхня стикання жиру з водою значно збільшується. У результаті гідролізу жири розщеплюються на гліцерин і відповідні вищі карбонові кислоти. Якщо гідроліз жирів проводять у *лужному середовищі*, то, крім гліцерину, утворюються солі вищих карбонових кислот – *мила*. Звідси і пішла назва реакцій взаємодії естерів з лугами – *реакції омилення*.

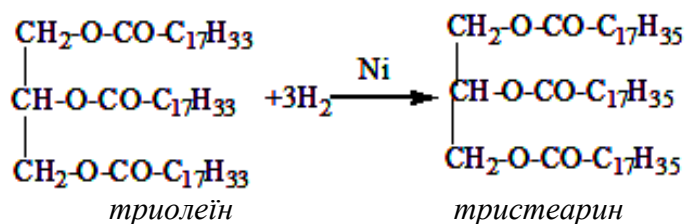


Такий процес здійснюють у промисловості при виготовленні мила. Для цього жири нагрівають з надлишком розчину лугу. Натрієві солі вищих карбонових кислот (натрієве мило) – тверді речовини. Калійні солі вищих карбонових кислот (калієве мило) – рідкі (зелене мило). Натрієве і калієве мила добре розчиняються у воді і утворюють у ній колоїдні розчини. Одночасно відбувається і реакція гідролізу:



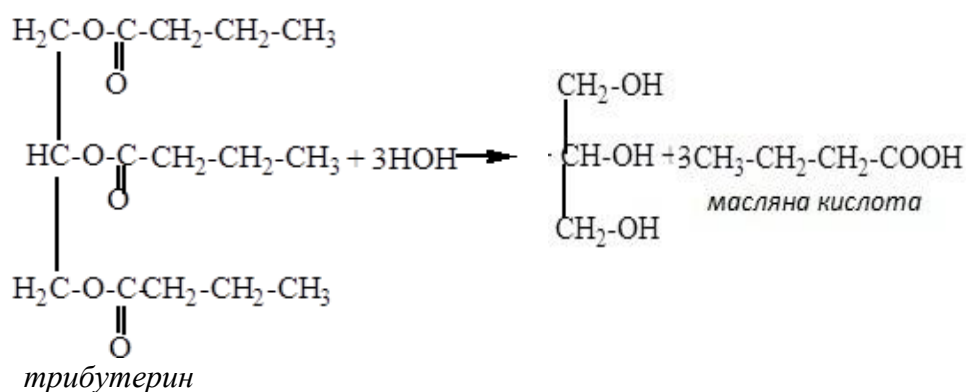
Жири, які містять залишки ненасичених кислот, виявляють властивості ненасичених сполук: знебарвлюють бромну воду, розчин KMnO_4 , приєднують Гідроген і т.д. Каталітичним гідруванням рідкі жири перетворюють на тверді.

Гідрогенізація жирів. Рідкі жири відрізняються від твердих тим, що в їхніх молекулах переважають залишки ненасичених кислот. *Гідрогенізацією* жирів називається процес приєднання Гідрогену до залишків ненасичених кислот, у результаті чого ці залишки перетворюються у насичені:



Тверді гідрогенізовані жири використовують у харчовій промисловості (маргарин) і для технічних потреб (миловаріння). В результаті більш енергійної гідрогенізації жирні кислоти перетворюються у високомолекулярні спирти, які застосовують для виробництва синтетичних замінників мила та ін.

Згіркнення жирів. При зберіганні жири під впливом світла і кисню повітря, а також вологи набувають неприємного смаку і запаху. Цей процес, що полягає в окисненні і гідролізі жирів, називається **згіркненням**. Розрізняють *гідролітичне* і *окисне* згіркнення жирів. **Гідролітичні** зміни в жирі відбуваються під впливом ферментів або мікроорганізмів, внаслідок чого утворюються вільні жирні кислоти, гіркі на смак і з неприємним запахом. Таке згіркнення характерне для коров'ячого масла, у якому міститься гліцерид масляної кислоти – трибутерин. При доступі повітря коров'яче масло гіркне, тобто відбуваються гідролітичні (гідроліз) зміни трибутерину і вивільнюється масляна (бутанова) кислота, гірка на смак і з неприємним запахом:



Промиваючи згіркле коров'яче масло у соді, можна видалити масляну кислоту і таким чином усунути гіркий смак.

Окиснення молекули жиру призводить до утворення альдегідів і кетонів з коротким карбоновим ланцюгом у молекулі, які також мають неприємний запах і смак.

Для того, щоб запобігти згіркненню рослинного комбіжиру, застосовують антиоксиданти, які зменшують процес згіркнення. До антиоксидантів належать феноли (див.), хінони, катехіни.

Полімеризація олій. Дуже важливими є реакції аутоокиснення і полімеризації олій. З цього погляду олії поділяють на три категорії: *висихаючі*, *напіввисихаючі* і *невисихаючі*. На цій властивості ґрунтується використання олій для виготовлення фарб та лаків.

Висихаючі олії (бавовняна, льняна, конопляна та інші) мають здатність висихати, тобто ставати твердими і утворювати при цьому міцну прозору тонку плівку. Такі олії використовують для виготовлення оліфи, яку застосовують для приготування масляних фарб, клейонок, лінолеуму.

Напіввисихаючі олії містять, наприклад, соняшникова меншу кількість ненасичених кислот, ніж висихаючі.

Невисихаючі олії містять ще меншу кількість ненасичених кислот. Вони найбільше застосовуються як харчові жири (маслинова і мигдалева олії).

Тема 13. ОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ І ОПТИЧНА ІЗОМЕРІЯ

Оксикислоти (оксикарбонові кислоти), або **спиртокислоти**, – це органічні сполуки, молекули яких містять одночасно карбоксильну і гідроксильну групи. Отже, оксикислоти є біфункціональними органічними сполуками. Кількість функціональних груп в оксикислотах може бути різною: одна гідроксильна і одна карбоксильна, дві гідроксильні і одна карбоксильна, дві гідроксильні і дві карбоксильні і т.д.

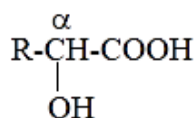
Оксикислоти можна розглядати як гідроксильні похідні відповідних органічних кислот:

Органічна кислота	Оксикислота	
1. $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ <i>оцтова</i>	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <i>оксіоцтова або гліколева</i>	
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <i>пропіонова</i>	$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>α-оксіпропіонова або молочна</i>	$\begin{array}{c} \beta \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>β-оксіпропіонова</i>
3. $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <i>янтарна</i>	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>оксіянтарна або яблучна</i>	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <i>діоксіянтарна або винна</i>

Кількість карбоксильних груп у молекулі кислоти визначає її *основність*. За кількістю гідроксильних груп, враховуючи й гідроксили карбоксильних груп, визначають *атомність* оксикислоти. Так, наприклад, молочна кислота $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ – одноосновна двохатомна кислота, яблучна кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – двоосновна трьохатомна кислота, винна кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ – двоосновна чотирьохатомна кислота.

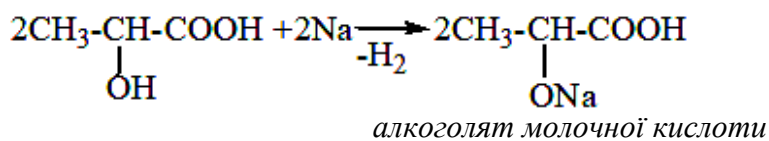
Оксикислоти класифікують, враховуючи характер радикалу (алкіл, арил), основність та атомність.

Загальна формула одноосновних двохатомних α -оксикарбонових кислот:

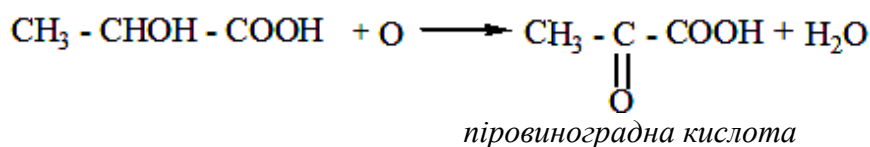
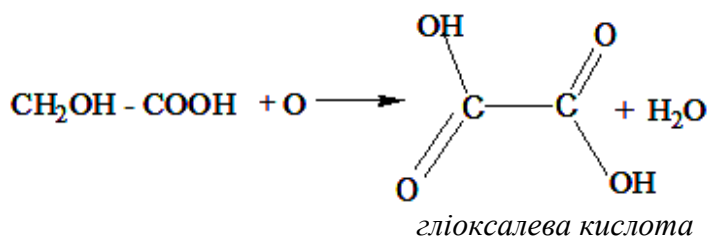


Ізомерія оксикислот залежить від багатьох причин: від ізомерії вуглецевого ланцюга молекули; від місця спиртової групи у ланцюзі; від просторової будови молекул (для оксикислот характерний один з

Як спирти вони утворюють алкоголяти, етери, заміщують гідроксил на галоген, наприклад:

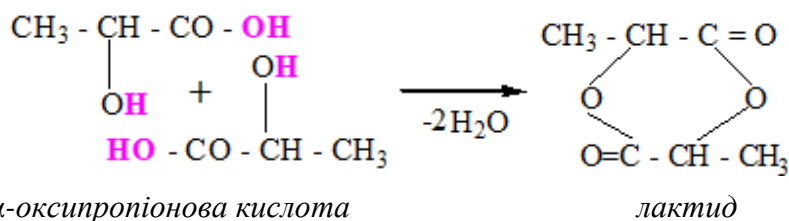


У результаті окиснення оксикислоти перетворюються в альдегідокислоти або кетокислоти:

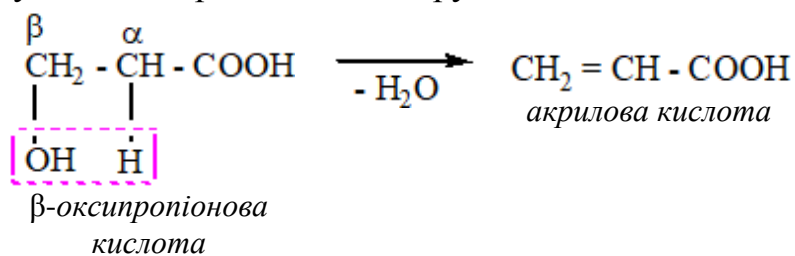


Реакції, які характерні лише для оксикислот. Усі перетворення оксикислот зумовлені взаємним впливом гідроксильної і карбоксильної груп в їх молекулах.

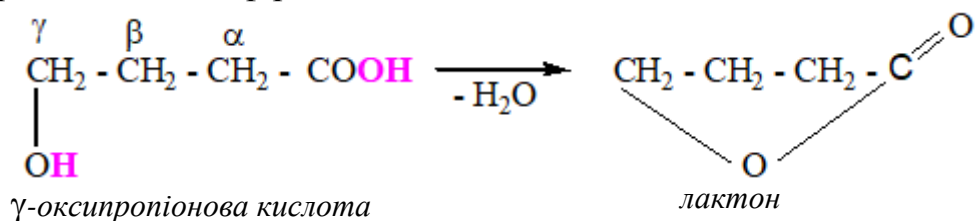
α -, β - і γ -оксикислоти по-різному реагують на нагрівання. **α -оксикислоти** при нагріванні відщеплюють воду з утворенням **лактидів**, тобто циклічних естерів, що складаються з двох молекул кислоти:



β -оксикислоти виділяють воду і утворюють ненасичені кислоти. Такий напрям дегідратації зумовлений підвищеною рухливістю атомів Гідрогену, сусідніх з карбоксильною групою:



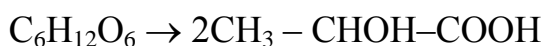
γ- і δ-Оксикислоти при нагріванні утворюють *лактони*, тобто внутрішні складні ефіри:



Лактиди і лактони при нагріванні з лугами приєднують воду і знову перетворюються в оксикислоти.

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ – *гліколева кислота*, міститься у недостиглому винограді, у листі дикого винограду.

Молочна кислота – важливий представник одноосновних двохатомних оксикислот. Вперше її було знайдено у кислому молоці (К. Шеєле, 1780), від чого і походить її назва. Утворюється вона в результаті молочнокислого бродіння сахаристих речовин під впливом молочнокислих бактерій:



Молочнокисле бродіння є основним процесом при виробництві молочнокислих продуктів (кислого молока, ацидофіліну, йогуртів, кефіру). Молочна кислота утворюється при дозріванні сиру, при виготовленні рідких дріжджів для хлібопечіння, силосуванні кормів, квашенні капусти, засолуванні огірків, під впливом життєдіяльності молочнокислих бактерій, які потрапляють у воду з повітря. Вона відіграє важливу роль в обміні речовин і є проміжним продуктом перетворення вуглеводів та інших речовин в організмі. У м'язових клітинах тварин утворюється (+)-молочна кислота внаслідок безкисневого ферментативного розкладу глікогену під час скорочення м'язів (процес має назву гліколіз). Накопичення кислоти обумовлює біль та втому в м'язах. Особливістю метаболізму молочної кислоти у тварин є те, що вона з м'язів може транспортуватись до печінки, де в присутності кисню та затратах енергії відновлюватись до глюкози, яка в свою чергу транспортується в м'язи та відновлюється до глікогену (цикл Корі). Входить до складу фармацевтичних препаратів, косметичних засобів, напоїв та харчових продуктів як регулятор рН, підкиснювач та консервант.

У 1832 р. Б. Лібіх вперше виділив молочну кислоту з м'язів і назвав її м'ясомолочною кислотою. Вона є продуктом розщеплення полісахариду м'язів – тваринного крохмалю глікогену. За своєю будовою і деякими властивостями м'ясомолочна кислота відрізняється від молочної кислоти (бродіння).

Звичайне видиме світло з погляду електромагнітної теорії – це електромагнітні хвилі. Вони належать до поперечних хвиль. Коливання

у них відбуваються перпендикулярно до напрямку поширення хвиль в усіх можливих площинах. Якщо промінь видимого світла пропустити крізь призму Ніколя (її виготовляють з кристалів ісландського шпату), то з цієї призми промінь вийде поляризованим, тобто коливання в ньому відбуватимуться лише в одній певній площині (рис. 19), яка називається *площиною поляризації*.

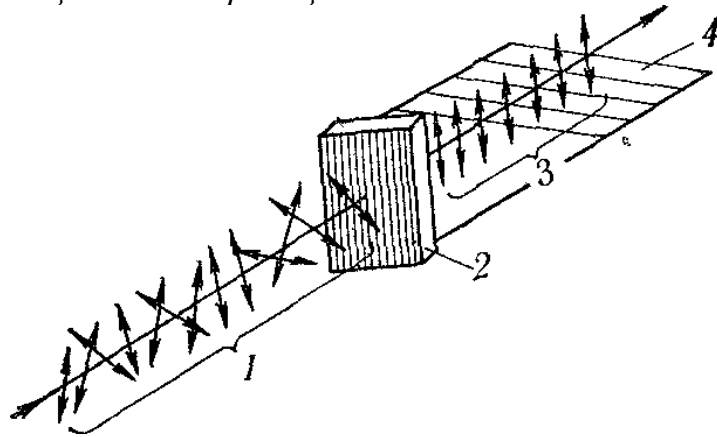


Рис. 19. Схематичне зображення коливань у звичайному і поляризованому промені світла:

1 – коливання у звичайному світлі, 2 – призма-поляризатор;
3 – коливання у поляризованому світлі; 4 – площина поляризації

Серед сполук, які відіграють важливу роль у живій природі (окисислоти, вуглеводи, білки та ін.), часто трапляються речовини, здатні обертати площину поляризації поляризованого світла (рис. 20). Такі речовини називають *оптично активними*.

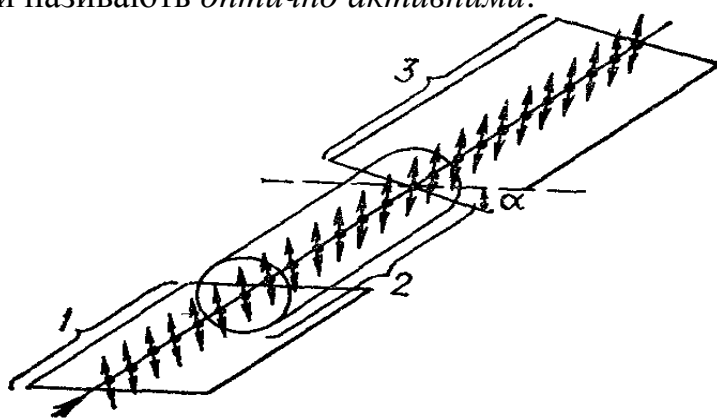
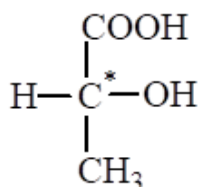


Рис. 20. Обертання площини поляризованого світла оптично активною речовиною: 1 – площина поляризації, 2 – оптично активна речовина, 3 – площина поляризації обернена на кут α

У 1874 р. голландський хімік Я. Вант-Гофф і французький учений Ле Бель незалежно один від одного встановили, що в молекулах усіх оптично активних речовин міститься принаймні хоч один атом Карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками. Такий атом Карбону, який є центром асиметрії молекули, називається *асиметричним атомом* і позначається зірочкою:



Оптичну активність органічних речовин вимірюють за допомогою спеціальних приладів – поляриметрів.

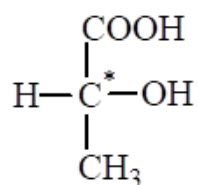
Оптична (або дзеркальна) ізомерія молочної кислоти

Молочна кислота у природі трапляється у трьох формах, які відрізняються одна від одної за відношенням до поляризованого світла. Одна з форм обертає площину поляризації вправо (за годинниковою стрілкою, якщо дивитися у напрямі джерела світла) і називається **правообертаючою** (правою) молочною кислотою. Позначають її (+)-молочна кислота. Вона виділяється з м'язів тварин – м'ясомолочна кислота.

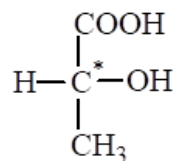
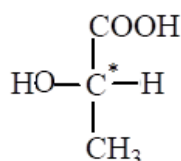
Форма молочної кислоти, яка обертає площину поляризації вліво (проти годинникової стрілки), утворюється при ферментації сахарози за допомогою бактерій. Ця форма кислоти називається **лівообертаючою** (лівою) молочною кислотою, або (–)-молочною кислотою. Ізомери, які відрізняються знаком обертання площини поляризації, називаються **антиподами** (енантіоморфними формами).

Молочна кислота, добута з кислого молока або синтетично, не впливає на поляризоване світло. Вона є сумішшю однакових кількостей правої і лівої форм і називається **оптично неактивною** (+, –)-молочною кислотою. Таку суміш однакових кількостей право- і лівообертаючих ізомерів називають **рацематом**.

У молекулі молочної кислоти є один асиметричний атом Карбону:



Як видно з формули, асиметричний атом Карбону (позначений зірочкою) зв'язаний з чотирма різними замісниками. Різне розміщення у просторі атомів і атомних груп навколо асиметричного атома Карбону в молекулах різних форм молочної кислоти показано на *рис. 21, а*:



a

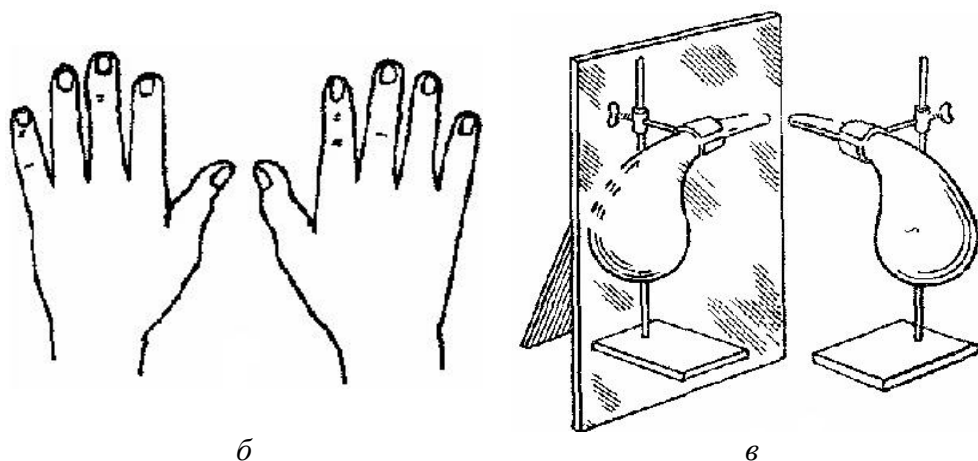


Рис. 21. Оптичні ізомери молочної кислоти (а).

Вони подібні одна до одної, як права і ліва рука (б) або як предмет та його дзеркальне відображення (в).

За розміщенням замісників навколо асиметричного атома Карбону ці форми кислот є ізомерами. Замісники розміщуються навколо асиметричного атома Карбону у просторі, утворюючи такі два ізомери, які подібні один до одного так, як предмет і його дзеркальне відображення (рис. 21, б, в), а тому такий вид просторової ізомерії називається оптичною ізомерією (або дзеркальною).

При зображенні оптично активних сполук звичайно користуються проєкційними формулами, які є проєкціями тетраедричних моделей відповідних молекул на площину (рис. 22).

Довго було невідомо, яку саме абсолютну конфігурацію має той чи інший дзеркальний ізомер. Тому користувалися відносною конфігурацією, порівнюючи конфігурації оптично активних речовин з конфігурацією однієї якоїсь оптично активної речовини.

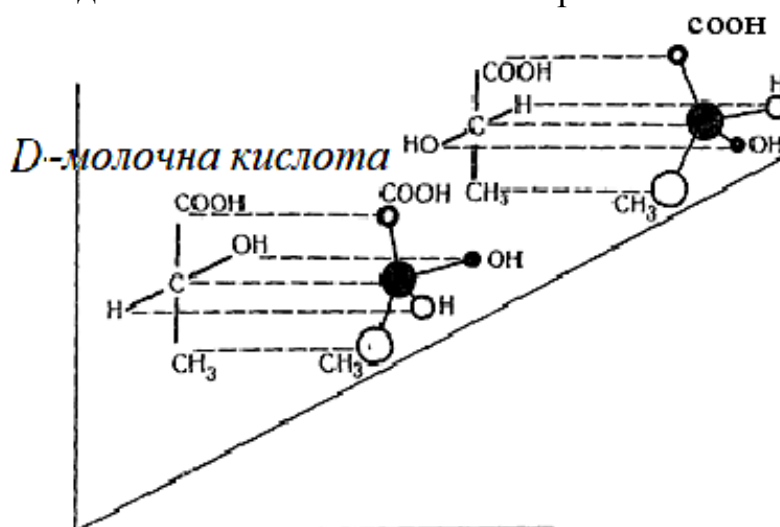
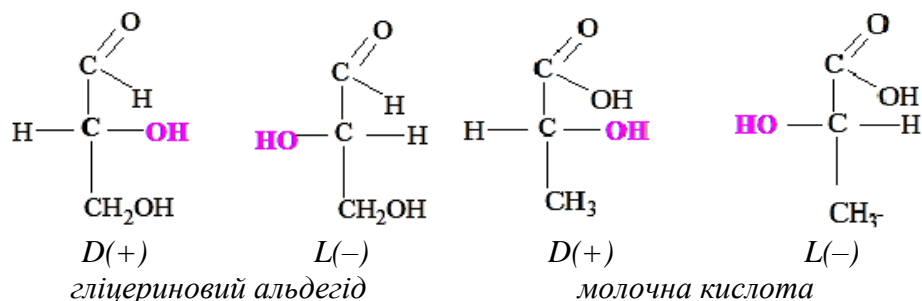


Рис. 22. Схема проєктування моделей молекул молочної кислоти на площину

У 1891 р. Е. Фішер і в 1906 р. М. А. Розанов запропонували користуватися для цього як стандартом правообертаючим (+)-гліцериним альдегідом, якому довільно приписали D-конфігурацію. Відповідно лівообертаючий антипод позначали буквою L (від слів *dextrum* – правий і *laevus* – лівий):



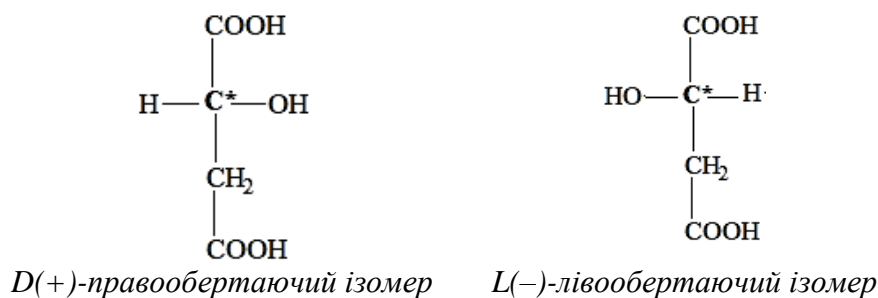
Оптично активні речовини, які мали конфігурацію, подібну до конфігурації правообертаючого або лівообертаючого гліцеринового альдегіду, назвали відповідно речовинами D- і L-ряду.

Проте не в усіх випадках речовини D-ряду обертають площину поляризації вправо, а речовини L-ряду – вліво, оскільки обертання залежить не тільки від розташування атомів і груп атомів біля асиметричного атома Карбону в молекулі, а й від ряду інших причин і насамперед від того, які саме групи зв'язані з центром асиметрії.

Позначення *D* і *L* в назвах оксикислот указують умовно на їх конфігурацію (просторове розташування замісників навколо асиметричного атома Карбону). Позначення *D* отримують ті оксикислоти, у яких гідроксильна група в проєкційній формулі розташована справа; *L* – гідроксильна група розташована зліва біля асиметричного атома Карбону. Напрямок обертання речовин позначають знаками (+) і (-).

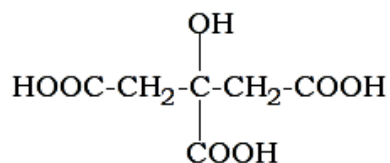
Двохосновні трьохатомні оксикислоти. Найважливішим представником двохосновних трьохатомних оксикислот є яблучна кислота (монооксіянтарна). Яблучна кислота – кристалічна речовина, яка розчиняється у воді і спирті. За хімічними властивостями вона – типова оксикислота.

У молекулі яблучної кислоти є асиметричний атом Карбону, тому вона існує у вигляді правообертаючого і лівообертаючого ізомерів і рацемічної форми. Оптично активні форми можна зобразити такими проєкційними формулами:



У природі (в рослинах) досить поширена лівообертаюча яблучна кислота. Вона міститься в яблуках, звідки й походить її назва. Багато яблучної кислоти міститься в плодах горобини, з яких її добувають. У махорці її вміст доходить до 6,5%. Застосування яблучна кислота знаходить в медицині, для виробництва проносного і ліків від хрипоті; як один з компонентів косметичних препаратів.

Представником **трьохосновних чотирьохатомних** оксикислот є *лимонна кислота*:



Вона не містить асиметричного атома С* і тому є оптично неактивною. Лимонну кислоту вперше добув у 1784 р. К. Шеєле з лимонного соку, в якому її міститься 6-10%. Лимонна кислота відіграє важливу роль у процесах обміну речовин у живих організмах. У промисловості лимонну кислоту добувають лимоннокислим бродінням глюкози і патоки, а також з махорки після виділення з неї нікотину. Лимонна кислота Лимонна кислота приходить на допомогу у найрізноманітніших сферах, напрямках та процесах насамперед як консервант, підкислювач, емульгатор та буфер для виготовлення харчових продуктів, напоїв, косметики, фармацевтичних препаратів, хімічної продукції та ін.

Тема 14. ВУГЛЕВОДИ. МОНОСАХАРИДИ

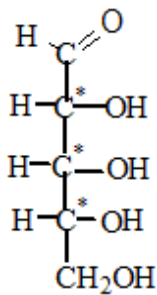
Органічні речовини, які відносять до класу *вуглеводів*, широко розповсюджені у живій природі. Представниками вуглеводів є виноградний цукор (*глюкоза*), фруктозний цукор (*фруктоза*), буряковий і тростинний цукор (*сахароза*), *крохмаль*, *целюлоза* та ряд інших. Назву «вуглеводи» запропонував К. Шмідт на тій основі, що ці речовини за складом можна розглядати як сполуки Карбону з водою, наприклад, $C_6H_{12}O_6$, або $6C \cdot 6H_2O$. Тепер добре відомо, що вуглеводи – це не гідрати Карбону, але стара назва залишилася. Крім того, існують вуглеводи з іншим співвідношенням С, Н і О.

Вуглеводи поділяють на дві великі групи: прості вуглеводи, або **моносахариди** (*монози*), і складні вуглеводи, або **полісахариди** (*поліози*). Простими називають такі вуглеводи, які не піддаються гідролізу з утворенням простіших сахаридів. Хімічний склад простих вуглеводів можна подати загальною формулою $C_nH_{2n}O_n$, де $n = 4, 5, 6, 7$ і т. д. Складні вуглеводи здатні гідролізуватися і утворювати при цьому прості сахариди. Полісахариди, в свою чергу, поділяють на *низькомолекулярні* (або **олігосахариди**) і *високомолекулярні*, (або *полісахариди*). Олігосахариди (від грецьк. «олігос» – небагато) утворені з невеликої кількості залишків молекул моносахаридів – від двох до десяти. Найпростішими олігосахаридами є **дисахариди**, молекули яких складаються з двох залишків моносахаридів. Полісахариди складаються з великої кількості залишків молекул моносахаридів.

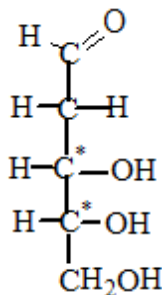
Моносахариди (монози). Хімічний склад моносахаридів має загальну формулу $C_nH_{2n}O_n$. Назву моносахаридів утворюють з грецької назви числівника, який вказує кількість атомів Карбону у молекулі моносахариду, і закінчення *-оза*. Молекули моносахаридів містять від 4 до 10 атомів Карбону.

Моносахариди поділяють на групи залежно від: 1) кількості атомів Карбону в молекулі; 2) наявності в них альдегідної або кетонної групи; 3) конфігурації їх молекул, тобто від просторового розміщення груп атомів біля найвіддаленішого від карбонільної групи асиметричного атома Карбону. Так, залежно від кількості атомів Карбону моносахариди поділяють на *тетрози* (4 С-атома), *пентози* (5 С-атомів), *гексози* (6 С-атомів) і т. д. Разом з тим моносахариди, які містять альдегідну групу, відносять до групи **альдоз** (альдегід+оза), а моносахариди з кетонною групою – до групи **кетоз** (кетон+оза).

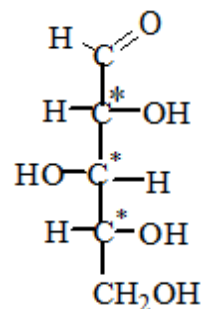
Найбільше значення мають моносахариди з 5 і 6 атомами Карбону, тобто **пентози** $C_5H_{10}O_5$:



D-рибоза

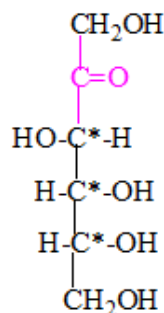
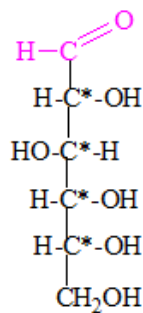


D-дезоксирибоза



D-ксилоза

та гексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:



глюкоза (альдоза) і фруктоза (кетоза)

Для моносахаридів характерні кілька видів ізомерії.

1. *Ізомерія, зумовлена наявністю альдегідної або кетонної групи.*

Прикладом такого виду ізомерії є глюкоза і фруктоза. Вони мають однакову молекулярну формулу – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, але відрізняються тим, що глюкоза містить альдегідну групу, а фруктоза – кетонну.

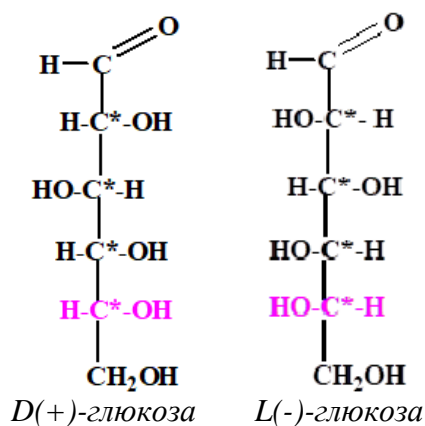
2. *Ізомерія, зумовлена наявністю асиметричних атомів Карбону.*

У молекулі глюкози і фруктози є асиметричні (сполучені з чотирма різними атомами або групами атомів) атоми Карбону. Вони в хімічних формулах позначені зірочками. Як видно з наведених формул, альдогексоза має чотири асиметричних атоми Карбону, кетогексоза – три. Отже, глюкоза і фруктоза є оптично активними речовинами, вони обертають площину поляризації світла.

У молекулі природної глюкози (*D*-ряд) гідроксильні групи біля асиметричних атомів Карбону розміщуються в просторі так: біля другого, четвертого і п'ятого атомів Карбону – справа, а біля третього – зліва.

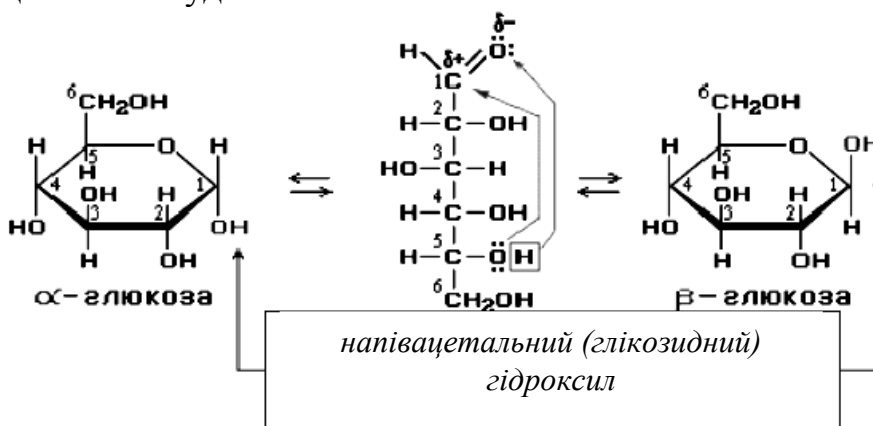
Належність моносахаридів до *D*- чи *L*-ряду визначають за конфігурацією найвіддаленішого від карбонільної групи асиметричного атома Карбону (у молекулах альдо- і кетогексоз – п'ятого). Якщо у цього атома Карбону гідроксильна група розташована справа, тобто з того боку, з якого знаходиться альдегідна група, то такий моносахарид відносять до *D*-ізомерів(до речовин *D*-ряду), а коли зліва – *L*-ізомер.

Перед назвою моносахариду в дужках стоїть знак (+) або (–). Цей знак вказує, в який бік обертає площину поляризації світла розчин даного моносахариду.

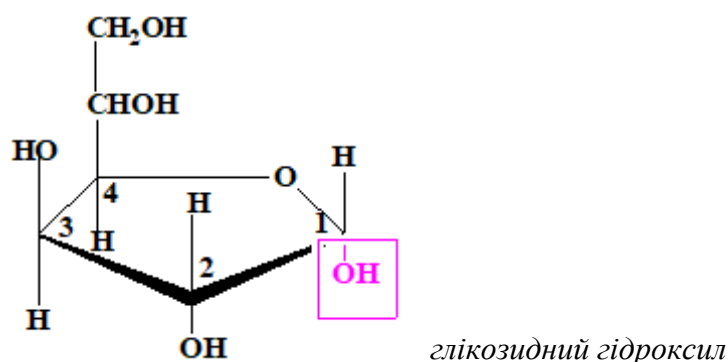


3. *Ізомерія, зумовлена існуванням таутомерії.* Згідно з вищенаведеними формулами, глюкоза і фруктоза повинні виявляти реакції, характерні відповідно для альдегідів і кетонів, а також реакції бататоатомних спиртів. Проте не всі властивості цих моносахаридів можна пояснити виходячи, з такої будови глюкози і фруктози.

Всі ці та інші особливості моносахаридів стали зрозумілими після того, як було доведено, що вони можуть існувати ще в іншій ізомерній (**таутомерній**) циклічній формі. Утворення цієї форми молекули глюкози можна уявити так. У просторі перший і п'ятий атоми Карбону розміщуються близько. У цьому випадку близько розмістяться і ті групи атомів, які знаходяться біля цих атомів Карбону. У результаті карбонільна (перший атом С) і гідроксильна групи (п'ятий атом С) молекули моносахариду зближуються. А оскільки ці групи полярні, то вони притягуються і взаємодіють між собою відповідно до полярності їх зв'язків. Внаслідок такої взаємодії розривається π -зв'язок карбонільної групи і атом Гідрогену гідроксилу п'ятого атома Карбону приєднується до карбонільного атома Оксегену. Таким чином біля першого атома Карбону утворюється новий гідроксил, який називається **глікозидним** (або **напівацетальним**), а у випадку глюкози – **глюкозидним**. Атом Оксигену гідроксильної групи п'ятого атома Карбону при такій взаємодії сполучається з атомом Карбону карбонільної групи. Перший і п'ятий атоми Карбону молекули глюкози при цьому сполучаються через атом Оксигену, і молекула глюкози набуває циклічної будови:

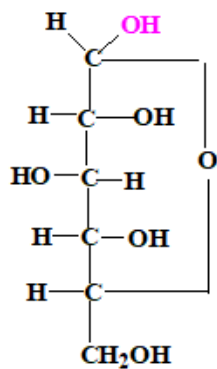


У такій взаємодії цих функціональних груп у молекулі глюкози або іншого моносахариду нічого дивного немає, оскільки спирти легко реагують з альдегідами і утворюють при цьому напівацеталі. Циклізація молекули глюкози, як видно з вище наведеної схеми, приводить до утворення шестичленного кільця, в якому, крім атомів Карбону, є атом Оксигену. Такий моносахарид з шестичленным циклом називається *піранозним*, а глюкоза у такій циклічній формі називається *глюкопіранозою*. У глюкози в просторі може близько розміститися перший і четвертий атоми Карбону. У цьому випадку буде відбуватися взаємодія карбонільної групи з ОН-групою, яка знаходиться біля четвертого атома Карбону. У результаті такої взаємодії також утворюється циклічна форма глюкози, але в ній атом Оксигену сполучає перший і четвертий атоми Карбону:

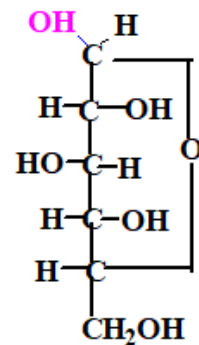


У цьому випадку циклізація приводить до утворення п'ятичленного кільця. Таке циклічне угруповання атомів називається *фуранозним*, а глюкоза у такій циклічній формі називається *глюкофуранозою*.

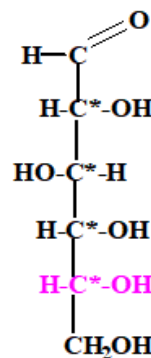
Моносахариди можуть існувати як у нециклічній формі, яка має карбонільну групу і називається *оксоформою*, так і в ізомерній їй циклічній формі. Така ізомерія моносахаридів називається *таутомерією*. Схему таутомерних перетворень глюкози можна уявити собі таким чином:



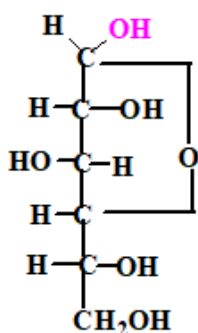
α-D-глюкопіраноза



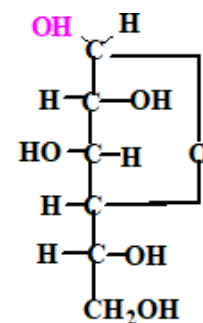
β-D-глюкопіраноза



D (+)-глюкоза



α-D-глюкофураноза



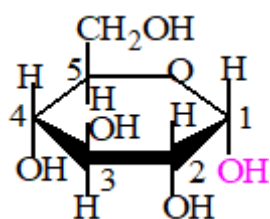
β-D-глюкофураноза

У піранозній та фуранозній формах моносахариди існують у вигляді стереоізомерів, які відрізняються розміщенням глікозидного гідроксиду. У результаті циклізації перший атом Карбону альдогексози стає асиметричним.

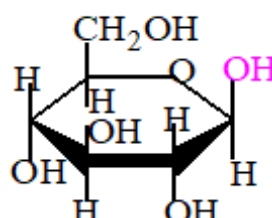
Циклічна форма моносахариду, в якій глікозидний (напівацетальний) гідроксил розміщений у просторі з того боку, що і гідроксил у останнього асиметричного атому називається α -формою (для D-глюкози праворуч). Якщо ці гідроксиди розміщені по різні боки, то це β -форма (для D-глюкози ліворуч). У молекулі вищерозглянутої глюкопіранози гідроксил, біля останнього асиметричного атому Карбону, пішов на утворення циклічної форми. У зв'язку з цим у α -формі глюкопіранози напівацетальний гідроксил розміщений у просторі з того самого боку (праворуч), що і оксигеновий місток, а у β -

форми – з протилежного боку. Для фруктози також існують піранозні і фуранозні циклічні форми.

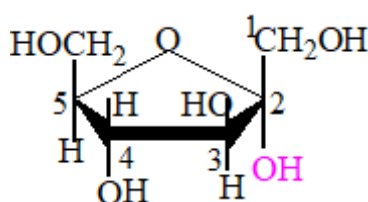
Наведені в схемі таутомерних перетворень структурні формули лінійних та циклічних форм молекул глюкози, як й інших моносахаридів називають *проекційними* (запропонував Е. Фішер). Для більш реального зображення циклічних молекул моносахаридів використовують так звані *перспективні формули* (Н. Хеурс). У перспективних формулах фуранозні і піранозні цикли молекул моносахаридів зображають у вигляді правильних п'яти- і шестикутників. Атом Карбону, з яким сполучений глікозидний гідроксил розміщують на рисунку справа, атом Оксигену у циклі – за площиною рисунка. Групи атомів, які розміщені в просторі біля асиметричних атомів Карбону справа, у перспективних формулах записують знизу, під циклом. Зверху, над циклом, записують групи атомів, розміщені в просторі зліва. Атоми Карбону в циклі, як правило, не записують:



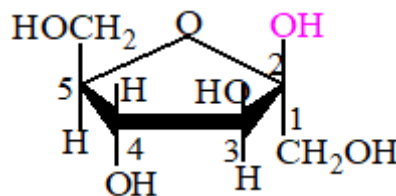
α -D-глюкопіраноза



β -D-глюкопіраноза



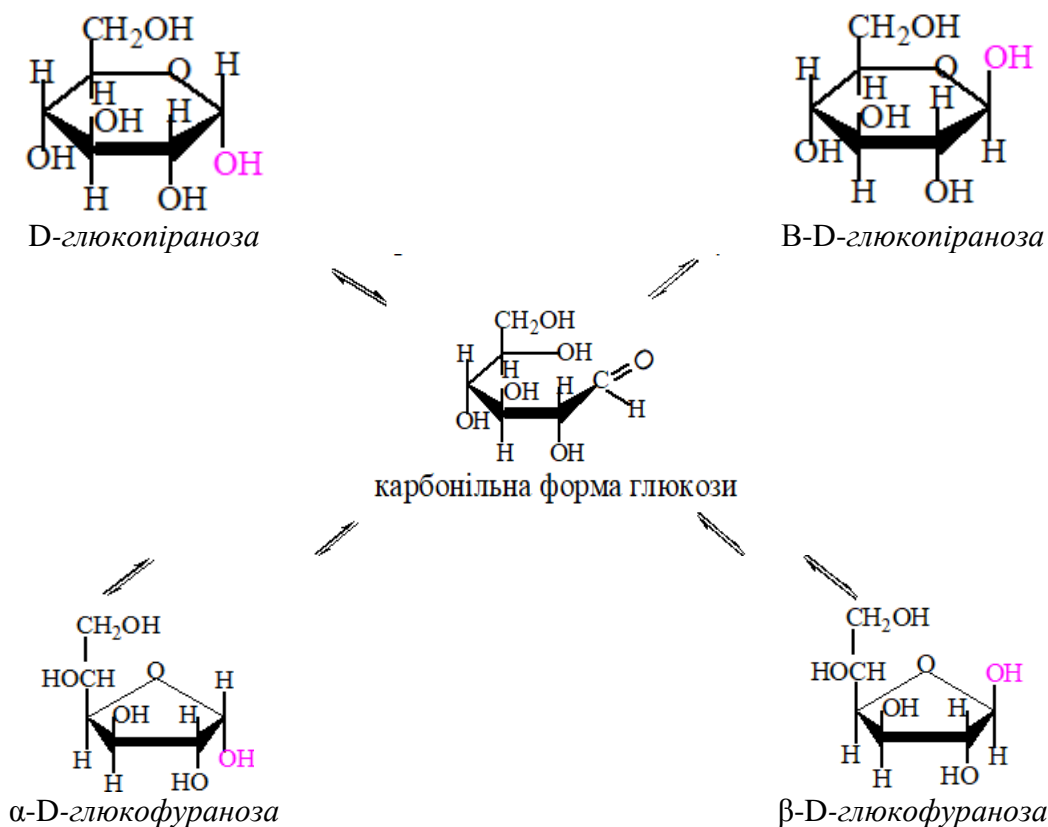
α -D-фруктофураноза



β -D-фруктофураноза

Циклічні *піранозні* форми моносахаридів стійкіші, ніж *фуранозні*. Іншими словами, шестичленні цикли молекул моносахаридів міцніші, ніж п'ятичленні. Тому моносахариди в твердому стані, як правило, перебувають у формі шестичленних піранозних циклів.

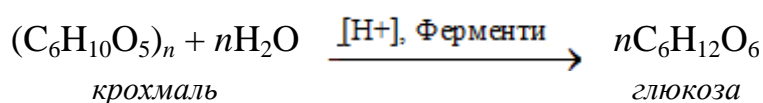
Під час розчинення однієї з піранозних форм моносахариду у воді або іншому розчиннику відбувається часткове перетворення (ізомеризація) його в інші форми: у фуранозні і в карбонільну форми. Таутомерні перетворення D-глюкози за допомогою перспективних формул Хеурса можна зобразити такою схемою:



Така ізомеризація відбувається до тих пір, доки не встановиться рівновага між піранозними і фуранозними формами та між α- і β ізомерами даного моносахариду.

Явище зміни оптичної активності розчину (зміна величини кута обертання площини поляризації – збільшення або зменшення) моносахариду після його приготування називають **мутаротацією**. Так, кут питомого обертання щойно приготовленого розчину α-D-глюкопіранози дорівнює $+112,2^\circ$. При стоянні цього розчину кут питомого обертання його змінюється (зменшується) і через деякий час набуває постійного значення $+52,7^\circ$. Питоме обертання свіжоприготовленого розчину β-D-глюкопіранози становить $+18,7^\circ$, а при стоянні розчину воно теж змінюється (збільшується) і набуває постійного значення $+52,7^\circ$.

У природі вуглеводи утворюються в зелених рослинах з вуглекислого газу і води в процесі фотосинтезу і їх можна легко виділити з природної сировини. Найважливішим промисловим способом добування моносахаридів є **кислотний гідроліз полісахаридів** (крохмалю, клітковини, інуліну) рослинного походження:



Моносахариди можна добути звичайними способами добування альдегідо- і кетоспиртів: окисненням багатоатомних спиртів, конденсацією оксіальдегідів і оксикетонів.

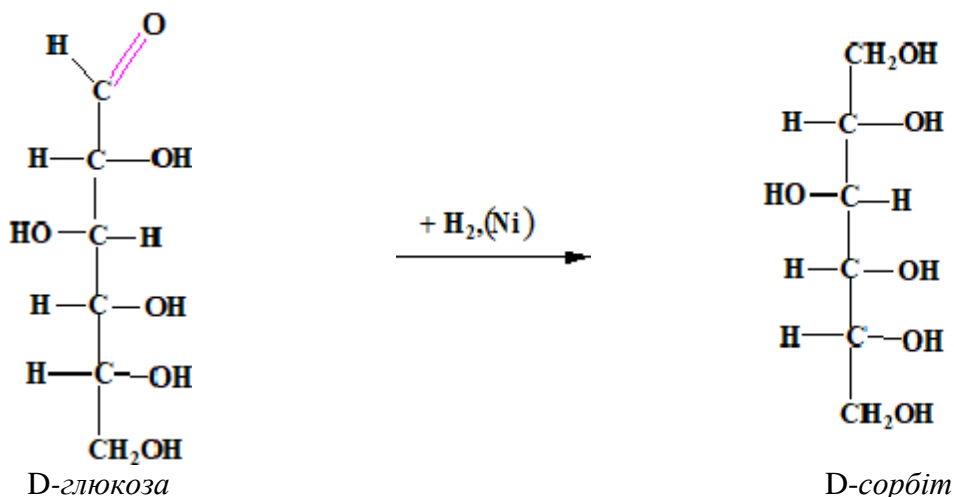
Моносахариди – тверді речовини, здатні кристалізуватися. Дуже легко розчиняються у воді, легко утворюють сиропи. Моносахариди це оптично активні речовини. Характерною величиною для певного моносахариду є питоме обертання і кут обертання площини поляризації світла. Ці величини використовують для визначення кількості моносахариду у розчині, джемі, мармеладі за допомогою приладу цукрометра.

Хімічні властивості моносахаридів визначаються наявністю в їхніх молекулах карбонільної (альдегідної або кетонної) та гідроксильних груп.

Реакції моносахаридів розглянемо на прикладі глюкози.

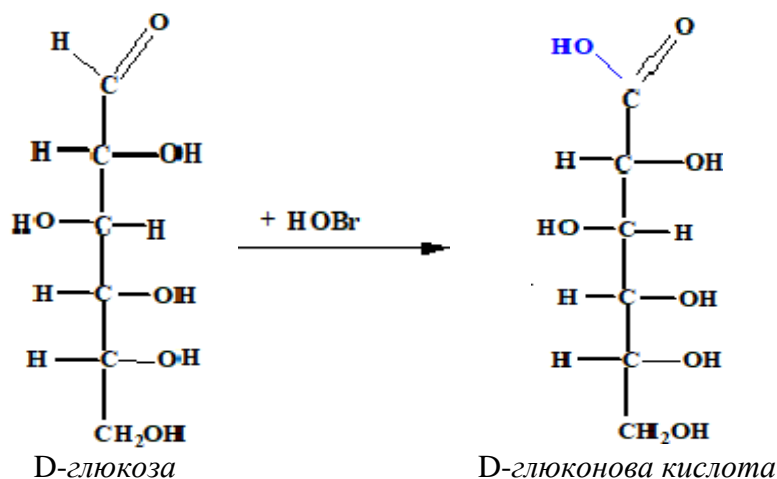
I. Реакції карбонільних форм моносахаридів.

1. Відновлення. При відновленні D-глюкози Гідрогеном при наявності каталізатора утворюється шестиатомний спирт – D-сорбіт:



Сорбіт вперше був виділений з плодів горобини. Він приблизно в два рази менш солодкий, ніж сахароза. Сорбіт не підвищує вмісту глюкози в крові, тому його використовують як замітник сахарози в харчуванні людей, хворих на цукровий діабет. Крім того, сорбіт використовують для виробництва аскорбінової кислоти (вітаміну С).

2. Окиснення. Усі моносахариди легко окиснюються. При цьому залежно від характеру окиснювача можуть утворюватися одноосновні (альдонові) або двоосновні (сахарні) кислоти. М'які окиснювачі, наприклад, бромна вода, при кімнатній температурі окиснюють тільки альдегідну групу моносахариду:

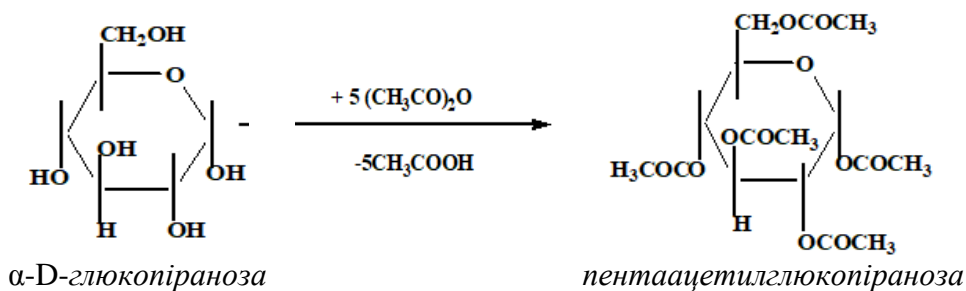


Окиснення альдегідної групи моносахариду можна здійснити тільки в нейтральному або кислому середовищі. У лужному середовищі окиснення моносахаридів відбувається з розщепленням їх карбонового ланцюга. При цьому утворюється ряд окиснених продуктів, які відновлюють метали з їх сполук. Тому навіть такі слабкі окиснювачі, як оксид срібла Ag_2O , гідроксид міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$, реактив Фелінга при легкому нагріванні з альдозами відновлюються до металічного срібла або міді (I) оксиду відповідно. Отже, розчини моносахаридів мають відновні властивості.

II. Реакції циклічних форм моносахаридів.

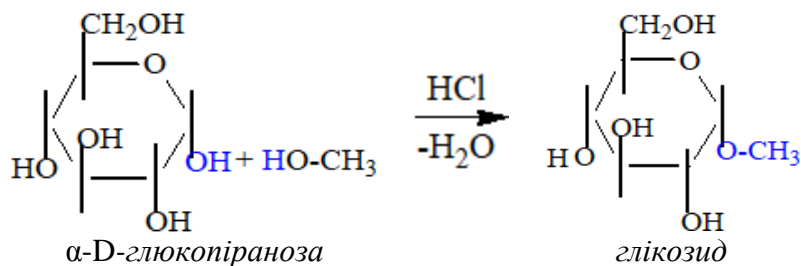
3. Взаємодія з гідроксидами важких металів. Наявність гідроксильних груп у молекулах моносахаридів підтверджується відповідними характерними реакціями спиртів. Так, при дії лугів і гідроксидів важких металів легко утворюються похідні моносахаридів типу алкохолатів, які називають *сахаратами*. Моносахариди розчиняють міді (II) гідроксид і утворюють при цьому забарвлений у синій колір розчин. Ця *якісна реакція*, яка свідчить про те, що моносахариди є багатоатомними спиртами.

4. Утворення естерів. Моносахариди, подібно до спиртів, взаємодіють з ангідридами карбонових кислот з утворенням естерів (Гідроген у формулі не позначений):



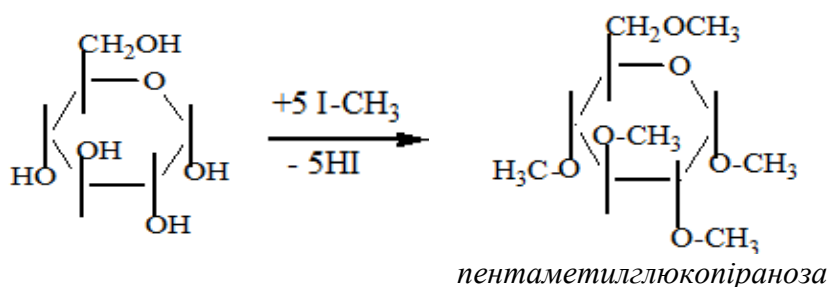
5. Взаємодія із спиртами. Ця реакція характеризує моносахариди як циклічні напівацеталі.

Хімічні властивості циклічної напівацетальної форми моносахариду в першу чергу визначаються наявністю глікозидного гідроксилу. Цей гідроксил виявляє набагато більшу реакційну здатність, ніж інші гідроксили. Тому із спиртами реагує тільки глікозидний гідроксил моносахаридів, інші гідроксили за цих умов у реакцію не вступають. У результаті реакції утворюються ацеталі – етери моносахаридів, які називаються **глікозидами**:



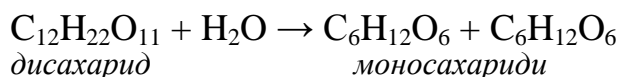
Глікозиди – похідні моносахаридів, у молекулах яких атом Гідрогену глікозидного гідроксилу заміщений алкільним радикалом або більш складним замісником.

6. Реакції алкілування. Внаслідок дії на моносахариди галогеналкілів утворюються повні етери моносахаридів:



Тема 15. ДИСАХАРИДИ (БІОЗИ)

Дисахаридами називають складні сахариди, молекули яких під час гідролізу утворюють дві молекули моносахаридів. Хімічний склад дисахаридів, що утворені двома молекулами гексоз, можна подати загальною формулою $C_{12}H_{22}O_{11}$:



Дисахариди побудовані в результаті відщеплення молекули води від двох молекул моносахаридів за рахунок двох ОН-груп, одна з яких обов'язково є глікозидним гідроксилем.

Оскільки у молекулах моносахаридів активність гідроксилів різна (глікозидні гідроксили більш реакційноздатні), може бути два випадки утворення зв'язків між залишками моносахаридів у молекулі дисахариду. Тому за будовою та хімічними властивостями дисахариди поділяються на два типи:

1. У випадку відщеплення води за рахунок напівацетального (глікозидного) гідроксилу однієї молекули моносахариду і одного спиртового гідроксилу другої в молекулі такого дисахариду залишається один глікозидний гідроксил, який може легко ізомеризуватися в альдегідну групу. Дисахариди, молекули яких містять глікозидний гідроксил, існують у двох таутомерних формах – циклічній і карбонільній, які зв'язані між собою рухомою рівновагою, і за властивостями подібні до моносахаридів. Так, вони легко вступають у реакції, характерні для альдегідів, зокрема відновлюють метали з їхніх оксидів. Тому такі дисахариди називають **відновлюючими (редуючими)**. Водні розчини відновлюючих дисахаридів при стоянні піддаються мутаротації. Прикладом відновлюючих дисахаридів є мальтоза, лактоза і целобіоза.

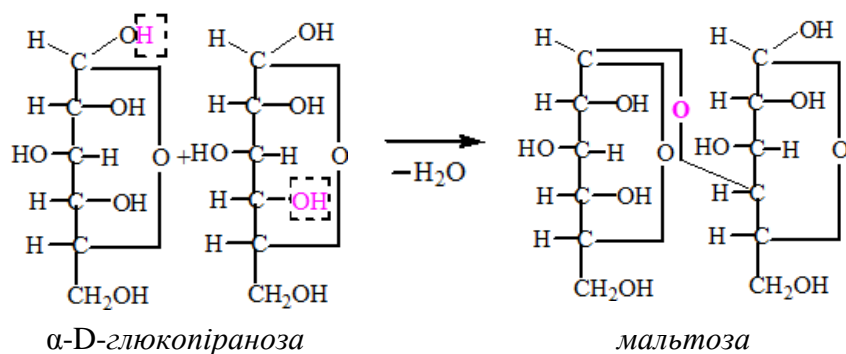
2. Якщо відщеплення води відбувається за рахунок напівацетальних (глікозидних) гідроксилів обох молекул моносахаридів, то такі дисахариди називають **невідновлюючими (нередуючими)**. Дисахариди, молекули яких не містять напівацетального гідроксилу, існують тільки в циклічній формі і не можуть ізомеризуватись в альдегідну форму. Тому вони не відновлюють метали з їхніх оксидів. У зв'язку з цим водні розчини невідновлюючих дисахаридів при стоянні не піддаються мутаротації. Прикладом невідновлюючих дисахаридів є сахароза.

Відновлюючі дисахариди

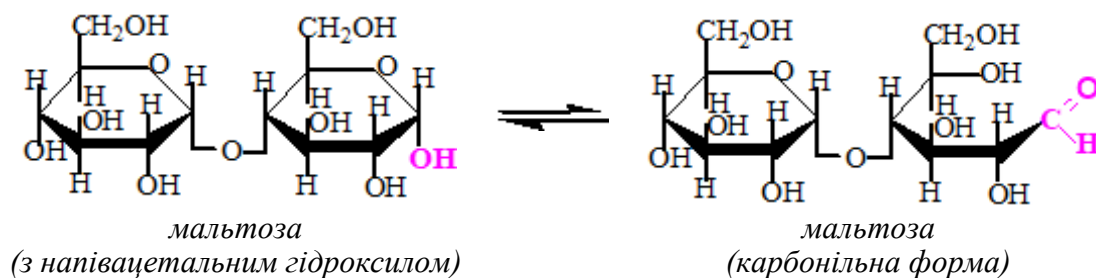
У молекулах відновлюючих дисахаридів міститься один глікозидний гідроксил. За рахунок нього вони можуть утворювати у водних розчинах відкриті – оксоформи, які відновлюють реактив Фелінга, оксиди металів і вступають в усі реакції, характерні для

альдоз. Для відновлюючих дисахаридів характерна мутаротація. Найважливішими відновлюючими дисахаридами є мальтоза (солодовий цукор), лактоза (молочний цукор) і целобіоза.

Мальтоза (солодовий цукор) утворена із двох молекул α -D-глюкопіраноз за рахунок утворення молекули води із атома Гідрогену напівацетального гідроксилу однієї молекули та спиртового гідроксилу четвертого атома Карбону другої молекули (**глікозид-глюкозні зв'язки**):

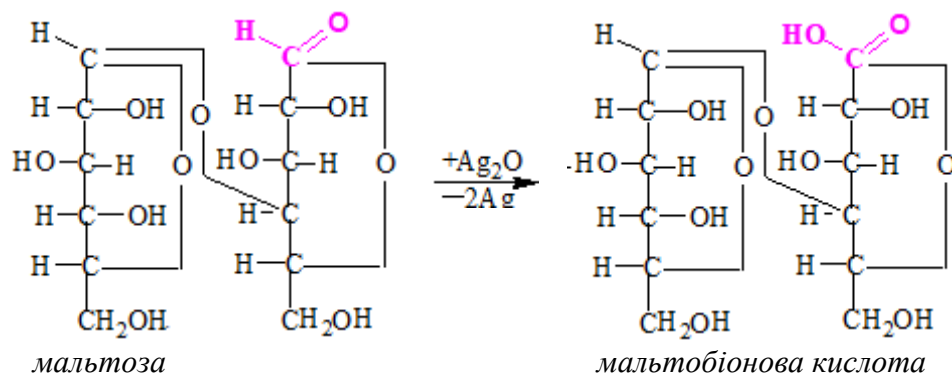


У розчині мальтоза перебуває у рівновазі з таутомерною альдегідною формою:



Завдяки мутаротації у розчині мальтоза існує в напівацетальній формі у вигляді α - і β -ізомерів та в карбонільній формі.

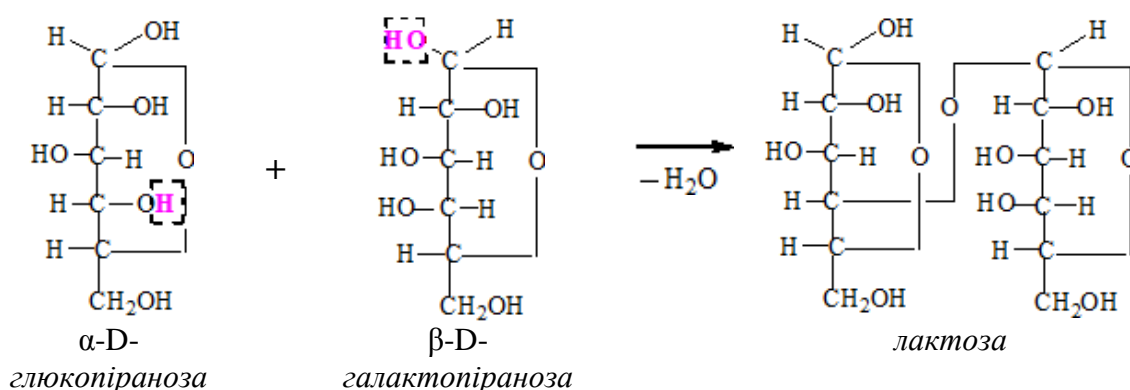
При окисненні мальтози в альдегідній формі утворюється мальтобіонова кислота:



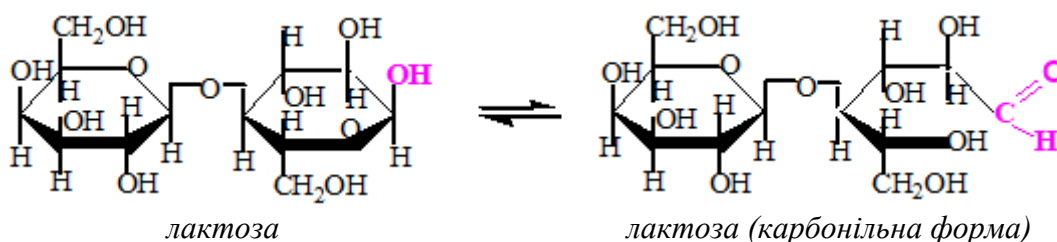
Добувають мальтозу при гідролізі крохмалю за допомогою ферментів, які містяться у пророслих зернах солоду, а тому мальтозу називають солодовим цукром. Дріжджі зброджують мальтозу.

Застосовується мальтоза в харчовій промисловості (мальтозна патока) та в інших виробництвах.

Лактоза (або молочний цукор) утворюється із β -D-галактопіранози та α -D-глюкопіранози:



У розчині лактоза перебуває у рівновазі і з таутомерною альдегідною формою. Зобразимо схематично цей процес за допомогою перспективних формул:



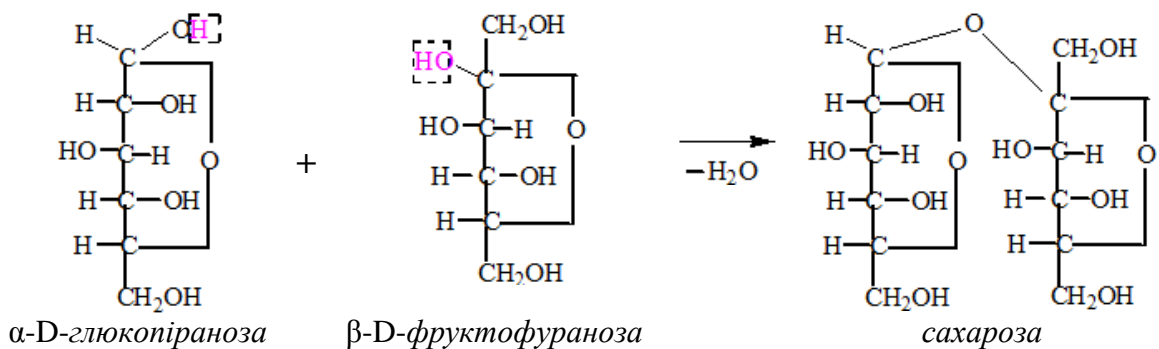
При окисненні лактоза утворює *лактобіонову кислоту*.

Лактоза застосовується в дитячому харчуванні та в фармацевтичній промисловості. Одержують лактозу з відходів виробництва масла та сиру, з молочної сироватки.

Невідновлюючі дисахариди. Розчини невідновлюючих дисахаридів не виявляють мутаротації, неможлива таутомерія, не дають реакцій на альдегідну групу. Найважливішими невідновлюючими дисахаридами є тростинний і буряковий цукор, або сахароза, трегалоза (грибний цукор).

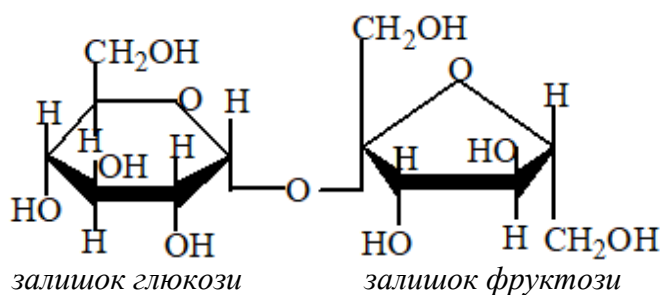
Сахароза – найбільш відомий і широко поширений у природі дисахарид. Добувають сахарозу з цукрового буряка та цукрової тростини. Тому її називають ще буряковим або тростинним цукром. Гарними цукроносними культурами вважаються цукрове просо (сорго), цукрова кукурудза. Це найбільш відомий та широко застосовуваний цукор.

Молекула сахарози утворена з молекул глюкози в α -піранозній формі і фруктози в β -фуранозній формі. Залишки глюкози і фруктози сполучені між собою в її молекулі за рахунок своїх глікозидних (напівацетальний) гідроксилів.



Тому сахароза не здатна переходити у таутомерну карбонільну форму і давати реакції «срібного дзеркала», з фелінговою рідиною.

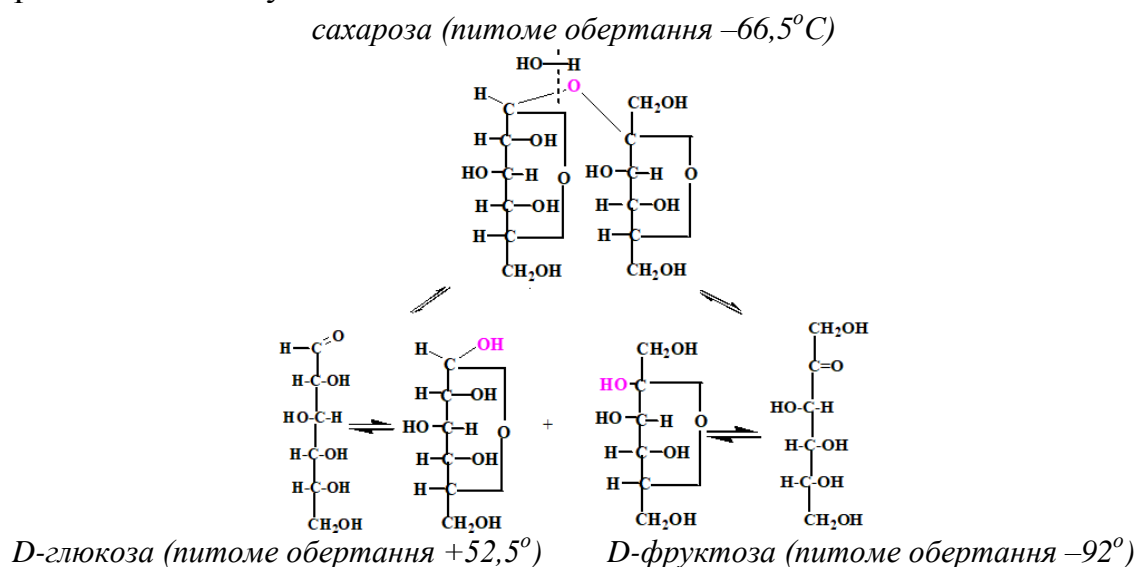
Будову сахарози, за Хеурсом, можна подати такою перспективною формулою:



Сахароза являє собою кристалічну речовину з температурою плавлення 160°C . При нагріванні вище цієї температури сахароза частково розкладається з виділенням води, перетворюючись у не кристалізовану масу – карамель. У хімічні реакції вуглеводні, побудовані таким чином, вступають тільки за рахунок гідроксильних груп (алкілування, ацилування).

Усі дисахариди легко гідролізуються кислотами або під дією ферментів до моносахаридів.

Гідроліз сахарози (у кислому середовищі) та інверсію можна представити слідуючою схемою:



У результаті гідролізу сахароза перетворюється на суміш рівних кількостей глюкози і фруктози. Реакційна суміш обертає площину поляризації світла до гідролізу і після нього. Проте оскільки фруктоза має більший кут лівого обертання (-92°), ніж глюкоза – правого ($+52,5^\circ$), то суміш глюкози і фруктози, яка утворилася в результаті гідролізу сахарози, має ліве обертання ($-39,5^\circ$), тоді як вихідний продукт – сахароза – обертає площину поляризації світла вправо ($+66,5^\circ$). Така зміна внаслідок гідролізу правого обертання площини поляризації розчину на ліве називається **інверсією**, а суміш рівних кількостей глюкози і фруктози, що утворилася при цьому, – **інвертним цукром**, або штучним медом. Інвертний цукор широко використовується в кондитерській промисловості. Природнім інвертним цукром є мед. Сахароза широко використовується в харчовій промисловості і є важливим харчовим продуктом.

Тема 16. ПОЛІСАХАРИДИ (ПОЛІОЗИ)

Полісахариди є продуктами поліконденсації великої кількості (від кількох десятків до сотень тисяч) молекул **моносахаридів**. Залишки моносахаридів зв'язані оксигеновими містками у довгі прямі або розгалужені ланцюги. При утворенні ланцюгів напівацетальний гідроксил однієї молекули взаємодіє із спиртовим гідроксилом (найчастіше з четвертим) іншої молекули.

Полісахариди легко гідролізуються кислотами і ферментами на простіші сахариди аж до вихідних моносахаридів.

За *складом* полісахариди поділяються на:

– **гомopolісахариди** складаються із залишків одного моносахарида;

– **гетерopolісахариди** складаються із залишків різних моносахаридів.

За *біологічними функціями*, які виконують полісахариди в рослинних та тваринних організмах, вони поділяються на структурні, резервні й полісахариди з невідомою функцією.

Структурні полісахариди в організмах рослин та тварин виконують опорні функції (целюлоза).

Резервні полісахариди – це тимчасові або постійні запасні вуглеводи рослин і тварин (крохмаль, глікоген).

Полісахариди з невідомою функцією – це рослинні камеді, різні слизи, полісахариди грибів, бактерій та ін.

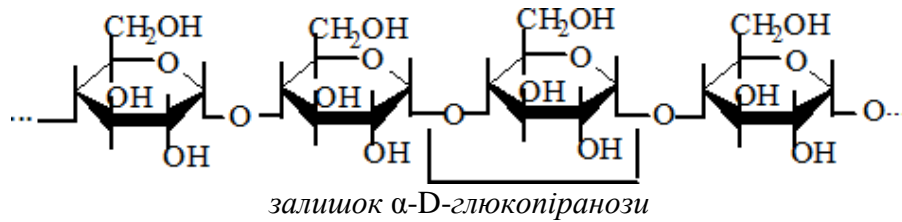
Полісахариди – безбарвні, аморфні, малорозчинні, несолодкі речовини.

Хімічні властивості полісахаридів зумовлені будовою їх молекул. Для утворення глікозидних зв'язків більшість моносахаридів використали свої напівацетальні гідроксили, а вільні альдегідні групи містяться тільки на кінцях молекули. Тому відновних властивостей полісахариди майже не мають. Полісахариди зазнають кислотного, а в рослинних та тваринних організмах – специфічного ферментативного гідролізу з розпадом макромолекул через дисахариди і до моносахаридів.

Крохмаль ($C_6H_{10}O_5$). Це найпоширеніша речовина рослинного світу. Крохмаль є основною формою вуглеводів їжі (хліб, картопля та ін.). Крохмаль – неоднорідна речовина і складається з легкокорозчинної у теплій воді частини – амілози – та нерозчинної (набрякає) – амілопектину.

Амілоза. Полісахариди амілози мають нерозгалужені (лінійні) ланцюги, в яких міститься від 200 до 1000 залишків α -D-глюкопіранози. Зв'язування молекул глюкози здійснюється внаслідок виділення води за рахунок напівацетального гідроксилу однієї молекули (при першому

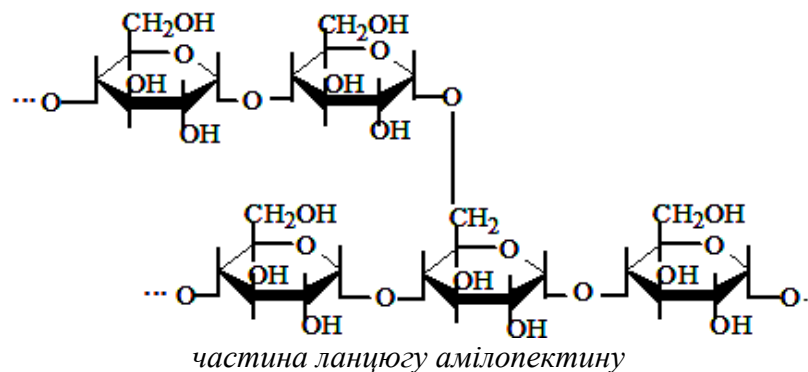
атомі Карбону) і спиртового гідроксилу (при четвертому атомі Карбону) другої молекули. Схему будови ланцюга амілози можна представити так:



Амілоза при набуханні не утворює клейстеру, забарвлюється йодом у темно-синій колір.

Амілопектин. Молекули амілопектину складніші, ніж амілози. Вони і мають дуже розгалужений ланцюг і можуть містити від 300 до 6000 залишків глюкози.

Глюкозні залишки в прямому ланцюзі амілопектину, як і в амілозі, зв'язані оксигеновими містками, утвореними 1,4- α -глікозид-глюкозними зв'язками. Розгалуження утворюються внаслідок зв'язування ланцюгів за рахунок спиртового гідроксилу (при шостому атомі Карбону) одного ланцюга і напівацетального гідроксилу (при першому атомі Карбону) іншого ланцюга, тобто утворюються 1,6-глікозид-глюкозні зв'язки:

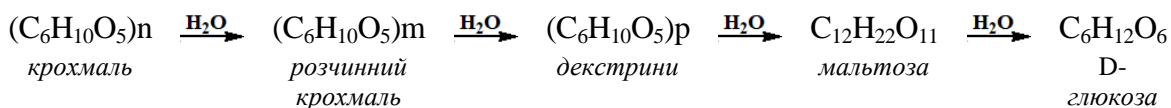


Амілопектин забарвлюється йодом у червоно-фіолетовий колір, у гарячій воді набухає, утворюючи клейстер.

Властивості крохмалю. Сухий крохмаль має вигляд білого аморфного порошку, подібного до пшеничного борошна.

У холодній воді крохмаль набухає (не розчиняється). При поступовому нагріванні набухання збільшується і утворюється колоїдний розчин – крохмальний клейстер. Розчин крохмалю обертає площину поляризації світла вправо, оскільки крохмаль побудований із залишків правообертаючої глюкози.

При нагріванні з розбавленими мінеральними кислотами, а також під впливом ферментів (діастази солоду, амілази та мальтази слини) крохмаль гідролізується до мальтози, яка перетворюється в глюкозу:



де, n – більше, ніж m , а m – більше, ніж p ; $n = m + p$.

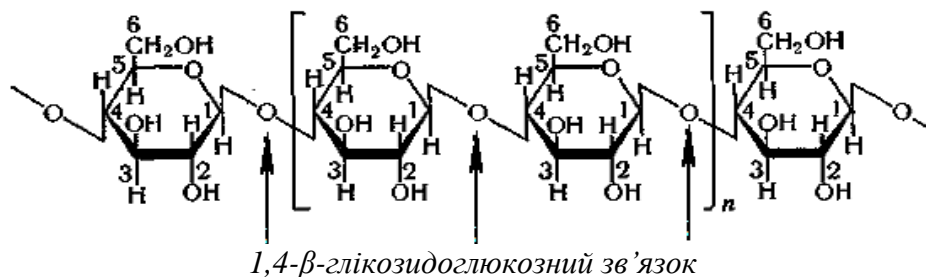
При частковому гідролізі крохмалю утворюється розчинний крохмаль, який не утворює клейстеру, проте з йодом дає синє забарвлення.

Декстрини – полісахариди із значно коротшими ланцюгами молекул, ніж у крохмалі. Вони утворюються при швидкому нагріванні крохмалю. Декстрини застосовуються як клей.

Під час гідролізу поступово змінюється і забарвлення крохмалю при дії йоду: від синього до темно-бурого, далі – до червоного і нарешті зовсім не змінюється (колір розчину йоду).

Крохмаль за рахунок вільних трьох гідроксилів у кожному глюкозному залишку може вступати в реакції ацилювання та алкілювання. Крохмаль – основне джерело вуглеводів. Він широко застосовується не тільки в харчовій промисловості, а й у багатьох галузях народного господарства, в медицині (добування вітамінів, антибіотиків), у текстильній промисловості, для виробництва плівок та ін.

Целюлоза (від лат. *cellula* – клітина), або клітковина, є головною складовою частиною оболонок клітин рослин. Волокна бавовника (очищена вата) і фільтрувальний папір – це зразки майже чистої целюлози. Целюлоза складається із залишків β -D-глюкопіранози, сполучених між собою β -1,4-глюкозидними зв'язками. Середня молекулярна маса целюлози різного походження становить від 100 000 до 1 000 000 і більше. Молекули целюлози містять від 600 до 6 000 залишків глюкози:

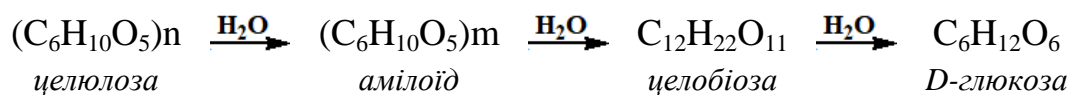


Порівнюючи будову целюлози з будовою крохмалю, легко помітити, що макромолекули целюлози складаються із залишків β -D-глюкопіранози, а крохмалю – із залишків α -D-глюкопіранози.

Ланцюг молекули має вигляд нитки гвинтоподібно закрученої навколо своєї осі. Утримується вона у такому положенні водневими зв'язками між гідроксилами залишків глюкози. Окремі нитки зв'язуються міжмолекулярними водневими зв'язками в пучки, що мають властивості волокон. Це надає клітковині особливих механічних властивостей, високої міцності.

Чиста целюлоза являє собою білу аморфну на вигляд речовину без запаху і смаку. Целюлоза не розчиняється у воді, спирті, ацетоні та інших органічних розчинниках, але добре розчиняється у концентрованому розчині хлориду цинку і аміачному розчині гідроксиду міді (реактив Швейцера). Розчин целюлози у реактиві Швейцера використовують для добування мідно-аміачного шовку. З цією метою целюлозу розчиняють в аміачному розчині гідроксиду міді, а потім добутий розчин продавлюють крізь фільтри в кислу ванну, яка містить H_2SO_4 і гідросульфати. Целюлоза виділяється з розчину у вигляді нитки.

Целюлоза не виявляє відновних властивостей і важче, ніж крохмаль, піддається гідролізу. При нагріванні целюлози з мінеральними кислотами, наприклад, з H_2SO_4 , можна добути проміжні продукти гідролізу – амілоїд і целобіозу:

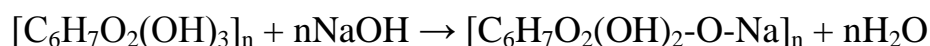


де, $n > m$.

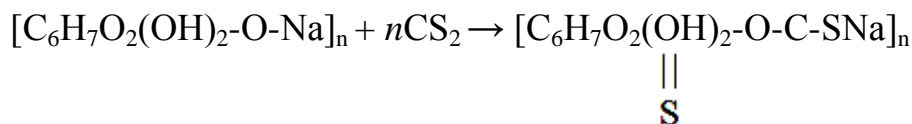
Амілоїд – це частково гідролізована целюлоза. Такий процес використовують для одержання пергаментного паперу.

Хімічні властивості целюлози визначаються в основному наявністю в її молекулах гідроксильних груп. У кожному залишку глюкози є три таких групи і для зручності формулу целюлози можна зображати так: $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$.

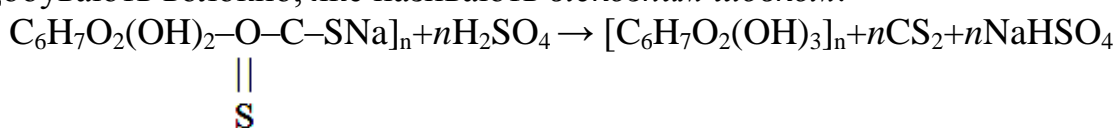
Тому за властивостями целюлоза подібна до спиртів. Так, вона легко реагує з концентрованим розчином лугу і утворює при цьому лужну целюлозу (алкаліцелюлозу):



У промисловості цей процес називають *мерсеризацією*. Лужна целюлоза, взаємодіючи з сірковуглецем CS_2 , утворює *ксантогенат целюлози*:

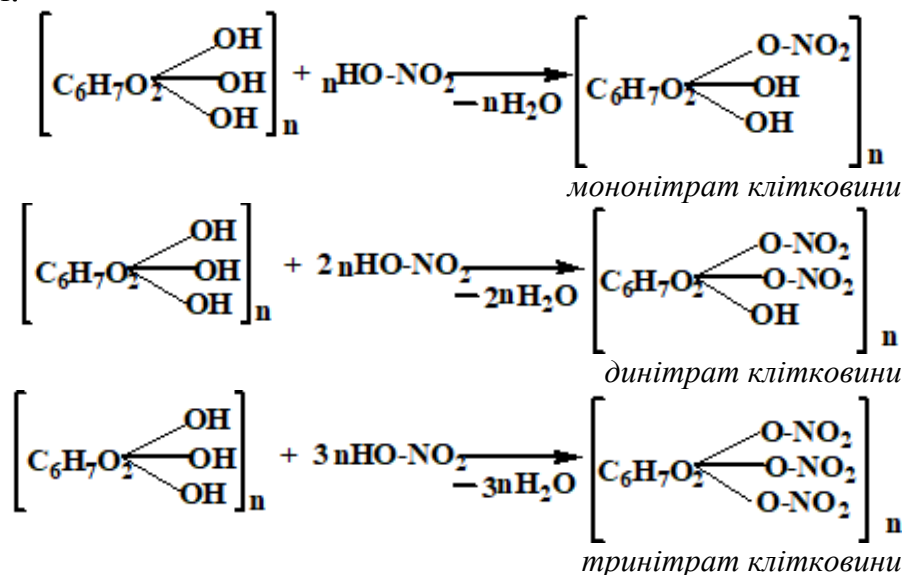


Цей ксантогенат має здатність розчинятися в лугах. Такий розчин називають *віскозою* (від. лат. *viscosus* – в'язкий, липкий, клейкий). При продавлюванні віскози крізь фільтри у водний розчин H_2SO_4 виділяється целюлоза, але вже у вигляді нитки. Таким методом добувають волокно, яке називають *віскозним шовком*:



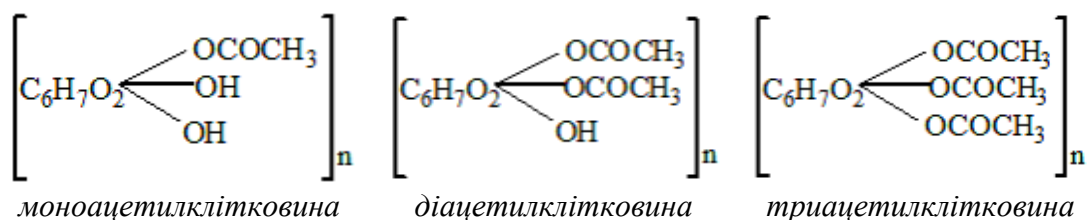
Якщо віскозу, пластифіковану гліцерином, продавлювати в розчин кислоти крізь вузькі щілини, то утворюється тонка прозора пластина целюлози – *целофан*.

Целюлоза легко взаємодіє з *нітратною кислотою* і утворює її естери – *нітроцелюлозу* (нітроклітковину). Залежно від кількості взятої нітратної кислоти та від умов реакції можна добути нітроестери з участю однієї, двох або трьох гідроксильних груп у кожному залишку глюкози:



Суміш моно- і динітроклітковини називають *колодійною ватою*, або *колоксиліном*. Розчин колоксиліну в суміші спирту й ефіру називають *колодієм* і застосовують у медицині для заклеювання невеликих травм та для закріплення пов'язок. Із суміші колоксиліну з камфорою виготовляють *целулоїд*. Повністю нітрована целюлоза (тринітрат клітковини) називається *піроксиліном*. Піроксилін є вибуховою речовиною і використовується для виготовлення бездимного пороху.

При взаємодії клітковини з сумішшю оцтового ангідриду і оцтової кислоти (при наявності каталізатора H_2SO_4) утворюються естери клітковини і оцтової кислоти. Залежно від кількості введеного в реакцію оцтового ангідриду можна добути моно-, ді- і триацетилцелюлозу:



Найширше застосування мають ді- і триацетилцелюлоза, з яких виготовляють *ацетатний шовк* (ацетатне волокно), негорючу рентгенівську і кіноплівку тощо.

Найважливішими супутниками целюлози є лігнін, геміцелюлози, пентозани, пектинові речовини, які відділяють від неї, діючи на рослинні матеріали різними хімічними реагентами (лугом, гідросульфідом кальцію тощо).

Камеді. Речовини або суміші речовин вуглеводного характеру. Фруктові дерева у місці пошкодження кори виділяють камбіальний сік, з якого під дією світла, повітря та бактерій утворюються клеєподібні речовини – камеді. Камеді при розчиненні у воді утворюють дуже в'язкі та клейкі розчини; камеді тропічної акації – гуміарабік – застосовують як клей.

Слизи, їх називають мукополісахаридами. Це складні вуглеводи, що мають слизувату консистенцію. Слизи рослин – це клеєподібні речовини, що містяться у насінні злаків, бобових, масляних та інших рослин. За хімічним складом та будовою нагадують камеді. Багато слизів містять зерна жита та льону, звідки їх екстрагують водою. Слизи дуже набухають у воді і утворюють в'язкі розчини, які застосовують у медицині та текстильній промисловості.

Агар-агар. Основною складовою частиною його є полісахариди. Агар-агар міститься у червоних морських водоростях Білого, Баренцового, Балтійського морів та водоймах Далекого Сходу. Він легко розчиняється у воді. При охолодженні водні розчини агар-агару утворюють тверді драглі. Агар-агар застосовують у кондитерській промисловості для виготовлення желе, пастили, мармеладу, джемів.

Тема 17. АЗОТОВМІСНІ СПОЛУКИ. АМІНИ

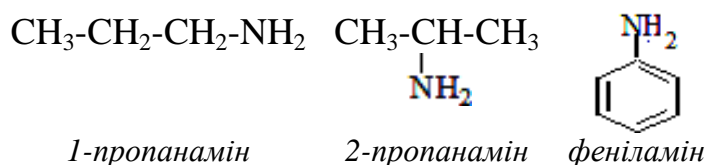
Із різноманітних азотистих органічних сполук розглянемо лише найважливіші з них – аміни та амінокислоти.

Амінами називаються похідні амоніаку (NH_3), в молекулі якого один або кілька атомів Гідрогену заміщено на вуглеводневні радикали. Ці сполуки можна розглядати і як вуглеводні, в молекулах яких атоми Гідрогену заміщені аміногрупою (залишками аміаку).

Ізомерія амінів залежить від ізомерії карбонового ланцюга молекули, від кількості і будови радикалів, зв'язаних з атомом Нітрогену, і від місця аміногрупи у молекулі.

Залежно від того, скільки атомів Гідрогену заміщено на вуглеводневий радикал у молекулі амоніаку, розрізняють первинні R-NH_2 , вторинні $\text{R}_2\text{-NH}$ і третинні $\text{R}_3\text{-N}$ аміни.

За номенклатурою IUPAC назви амінів утворюють від назв відповідних вуглеводнів із позначенням цифрою місця аміногрупи в молекулі:

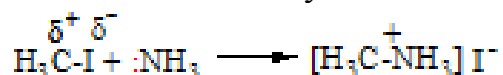


Аміни, у яких є дві аміногрупи, називаються *діамінами*.

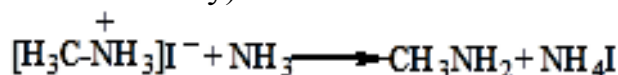
У природних умовах аміни утворюються внаслідок бактеріальних процесів розпаду (гниття) азотистих сполук – насамперед при розкладанні амінокислот, які утворюються з білків.

Синтетичних способів добування амінів відомо кілька.

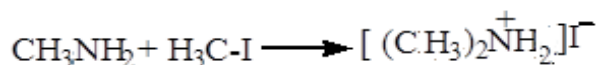
Алкилування аміаку (реакція Гофмана). Для проведення цієї реакції галогеналкіл нагрівають із розчином амоніаку. Розглянемо, наприклад, взаємодію йодистого метилу з амоніаком:



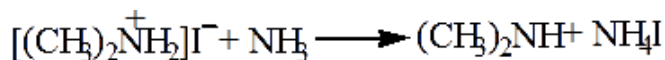
Першою стадією реакції є реакція утворення йодистого метиламонію. Однак реакція на цьому не зупиняється. Йодистий метиламоній розкладається надлишком амоніаку з утворенням вільного метиламіну (первинного аміну):



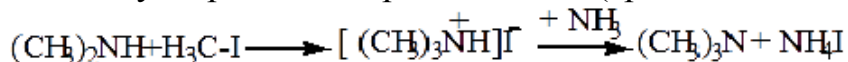
Метиламін знову реагує з йодистим метилом, утворюючи йодистий диметиламоній:



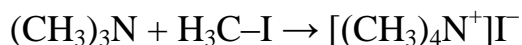
Йодистий диметиламоній також розкладається амоніаком. При цьому утворюється вільний диметиламін (вторинний амін):



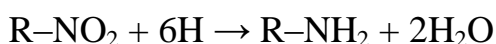
Аналогічно утворюється і триметиламін (третинний амін):



Молекула триметиламіну, приєднуючи молекулу йодистого метилу, утворює йодистий тетраметиламоній, який є сіллю чотиризаміщеного амонію (четвертинна амонійна сіль):

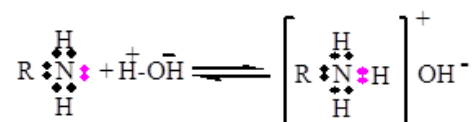


Відновлення нітросполук. У результаті відновлення нітросполук нітрогрупа перетворюється на аміногрупу. Як відновники найчастіше застосовують цинк, олово, залізо при наявності соляної кислоти:



Найпростіші *аміни жирного ряду* – метиламін, диметиламін і триметиламін – гази, які добре розчиняються у воді, мають запах амоніаку. Нижчі аміни – рідини із запахом амоніаку. Складніші аміни – рідини з неприємним запахом. Вищі аміни – тверді без запаху речовини, нерозчинні у воді.

Атом Нітрогену аміногрупи має вільну пару електронів. Тому аміни, як і аміак, виявляють *основні властивості*, причому аміни жирного ряду сильніші основи, ніж амоніак. Лужна реакція розчинів амінів пояснюється утворенням гідроксильних іонів при розчиненні амінів:



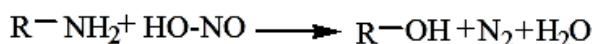
У цій реакції протон Гідрогену приєднується до неподіленої пари електронів атома Нітрогену (координаційний зв'язок). Ця пара електронів відіграє важливу роль у перебігу ряду інших реакцій, наприклад, в утворенні солей. Будова солей амінів аналогічна будові солей амонію:



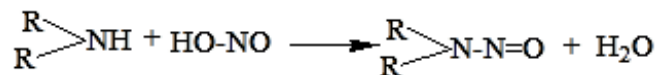
При дії лугів на солі амінів (особливо легко при нагріванні) відбувається розкладання солей з виділенням вільних амінів.

Дія нітритної кислоти. Первинні, вторинні і третинні аміни неоднаково взаємодіють з нітритною кислотою, тому за допомогою цієї кислоти їх можна розрізнати.

Первинні аміни при дії азотистої кислоти утворюють спирти і виділяють Нітроген:



Вторинні аміни утворюють **нітрозоаміни**:



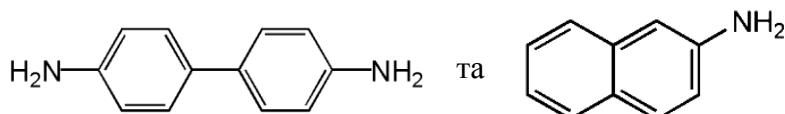
Третинні аміни жирного ряду при дії азотистої кислоти не змінюються.

Метиламін CH_3NH_2 – найпростіший амін жирного ряду. Він має запах амоніаку. Трапляється як продукт розкладання алкалоїдів і білків.

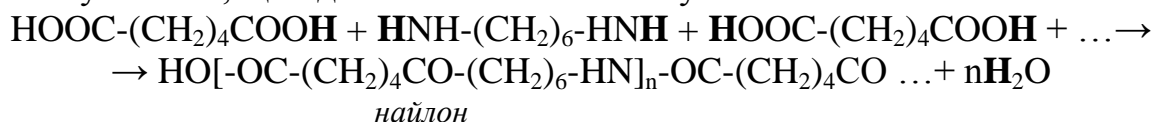
Диметиламін $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ і *триметиламін* $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ знайдено в розсолі оселедців. Вони також утворюються при гнитті білків (особливо білків риби). Триметиламін – газ, що має стійкий неприємний запах гнилої риби і дуже довго утримується одягом і волоссям.

Найважливішими представниками діамінів є тетраметилендіамін, або *путресцин*, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ і пентаметилендіамін, або *кадаверин*, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$. Ці діаміни було знайдено і виділено з трупів. Вони є отруйними речовинами.

Ароматичні аміни є токсичними продуктами. Небезпека отруєння збільшується внаслідок їх здатності легко всмоктуватися через шкіру. Деякі акрилами є анцерогенними сполуками, що спричиняють ракові захворювання. Особливо сильні канцерогени бензидин і β -нафтиламін:

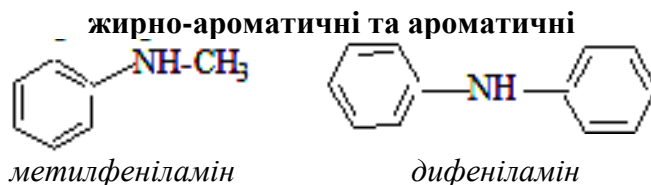


Найбільше практичне значення має гексаметилендіамін, з якого при поліконденсації з адипіновою кислотою одержують поліамідну смолу найлон, що йде на виготовлення штучного волокна:

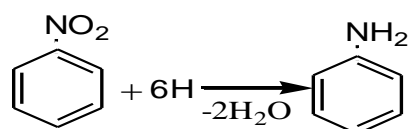


Аміни ароматичного ряду

Вони також поділяються на первинні, вторинні та третинні. У залежності від радикалів вторинні і третинні бувають:

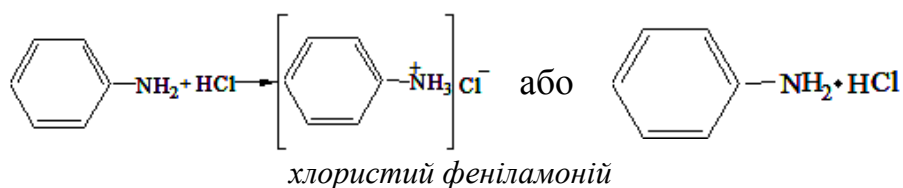


Методи одержання амінів ароматичного ряду такі, як і для амінів жирного ряду. Важливим шляхом одержання *феніламіну*, або *аніліну*, – відновленням нітробензолу за реакцією Зініна:



Аміни ароматичного ряду – безбарвні сполуки, малорозчинні у воді. Внаслідок окиснення аміни часто бувають забарвлені у жовтий колір.

На відміну від амінів жирного ряду ароматичні аміни не мають сильно виражених основних властивостей. Так, розчин аніліну не дає лужної реакції на лакмус. Це пояснюється тим, що основні властивості аміногрупи послаблені фенільним радикалом. Проте з сильними мінеральними кислотами ароматичні аміни утворюють солі:

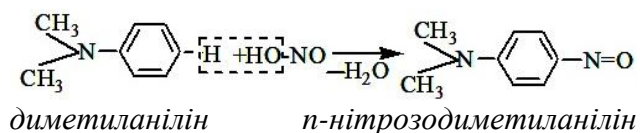


Чим більше атомів Гідрогену у молекулі амоніаку заміщено на бензольні ядра тим менша основність такого ароматичного аміну.

Важливою реакцією є дія на ароматичні аміни нітритної кислоти. При дії цієї кислоти на первинні ароматичні аміни утворюються дуже реакційно здатні проміжні сполуки **нітро-** і **дінітросполуки**.

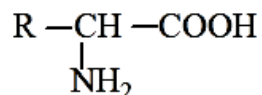
Вторинні ароматичні аміни з нітритною кислотою, як і аміни жирного ряду, утворюють *нітросоаміни*.

Третинні ароматичні аміни на відміну від жирно-ароматичних взаємодіють з HNO_2 . Відбувається заміщення атому Гідрогену в бензеновому ядрі в пара-положенні до аміногрупи з утворенням *p*-нітросполук:



Тема 18. АМІНОКИСЛОТИ

Амінокислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких одночасно містяться аміно- ($-\text{NH}_2$) і карбоксильна групи ($-\text{COOH}$). Їх можна розглядати як похідні карбонових кислот, у радикалах яких один або більше атомів водню заміщено на аміногрупу $-\text{NH}_2$. Склад амінокислот подають формулою:



Оскільки амінокислоти містять різні функціональні групи, то вони одночасно є і основами і кислотами, тобто сполуками з подвійними функціями. Кількість карбоксильних груп у молекулах амінокислот визначає їх основність. Найважливішими є одно- і двохосновні амінокислоти.

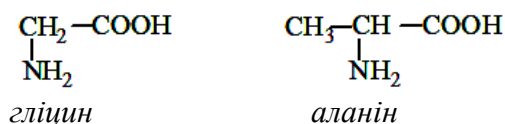
За кількістю аміно- і карбоксильних груп амінокислоти бувають моноаміномонокарбонові, діамінодикарбонові тощо. Залежно від природи радикала амінокислоти поділяють на аліциклічні, ароматичні і гетероциклічні.

До аліциклічних амінокислот належать:

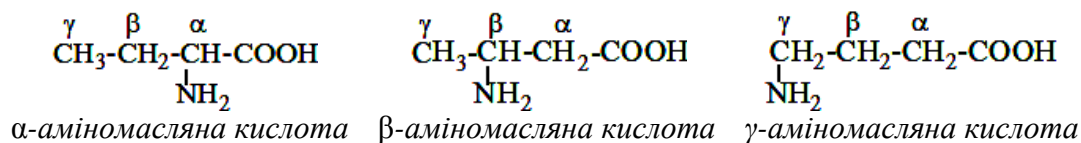
- моноаміномонокарбонові кислоти – гліцин, α -аланін, серин, цистеїн, треонін, метіонін, лейцин, ізолейцин і валін;
- моноамінодикарбонові кислоти – аспарагінова і глутамінова.

Амінокислоти досить поширені у природі і відіграють велику роль у життєдіяльності рослинних та тваринних організмів. Амінокислоти, що входять до складу білків, а їх більше 20, називаються *протеїногенними*. З них ті, які потрібні для росту та нормального розвитку організму і не синтезуються в ньому, а засвоюються готовими з їжі, називаються *незамінними*. До них належать: валін, лейцин, ізолейцин, лізин, фенілаланін, метіонін, триптофан, треонін, гістидин і аргінін.

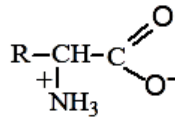
Найпростішою із моноаміномонокарбонових кислот є гліцин (α -амінооцтова кислота), наступною – аланін (α -амінопропіонова кислота):



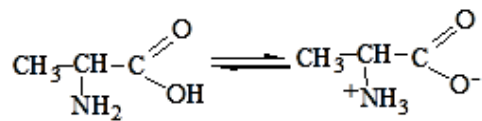
Залежно від положення аміногрупи в молекулі відносно карбоксильної групи розрізняють α -, β -, γ -амінокислоти і т.д.:



Амінокислоти не містять ні вільної карбоксильної групи, ні аміногрупи, а є продуктами внутрішньомолекулярної взаємодії карбоксилу і аміногрупи, тобто є внутрішніми солями:

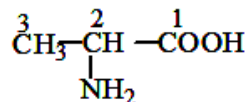


Протон, що вивільнюється при дисоціації карбоксильної групи амінокислоти, зв'язується її аміногрупою. У результаті внутрішньомолекулярної нейтралізації кислотної та основної груп утворюються **біполярні іони** – молекула внутрішньої солі амінокислоти є йоном з різнойменними зарядами. Вона іонізована, проте не дисоціює. У розчині має місце рівновага:



Для α -амінокислот характерні тривіальні назви, які пов'язані з властивостями та назвами тих продуктів, з яких вперше були виділені ці кислоти, наприклад, назва «гліцин» (який є солодкий на смак) походить від грецького *глюкос* – солодкий, та ін.

За номенклатурою IUPAC назву амінокислоти утворюють від назви відповідного вуглеводню. Місце аміногрупи позначають цифрою. Нумерацію ланцюга починають з карбоксильної групи:



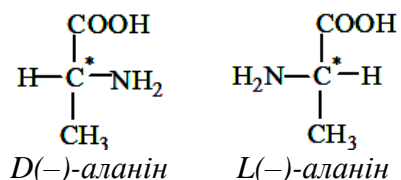
2-амінопропіонова кислота

Ізомерія амінокислот залежить від ізомерії карбонового скелета, місця аміногрупи в молекулі і наявності асиметричних атомів Карбону. Майже всі амінокислоти добуто з природних джерел, вони є оптично активними речовинами.

Усі амінокислоти природних білків – це оптично активні α -амінокислоти, крім гліцину, в молекулі якого немає асиметричного атома Карбону. Всі α -амінокислоти білків належать до сполук L-ряду незалежно від того, в якому напрямі вони обертають площину поляризації. D-ізомери α -амінокислот у природі не зустрічаються і не засвоюються організмами.

Відомо, що для синтезу білка та інших біохімічних реакцій організм використовує виключно α -амінокислоти, а не білки, які надходять з їжею.

Найпростішою оптично активною амінокислотою є α -амінопропіонова кислота (аланін). В її молекулі α -атом Карбону асиметричний, тому аланін існує у вигляді двох дзеркальних ізомерів:



Багато амінокислот, що входять до складу білків, крім аміно- і карбоксильної груп, містять у своїх молекулах й інші групи: гідроксильну, радикали ароматичних і гетероциклічних сполук, сірковмісні групи та ін.

Амінокислоти добувають трьома способами: гідролітичним, ферментативним і синтетичним,

Гідролітичний спосіб ґрунтується на гідролізі білкових природних продуктів.

Ферментативний спосіб. Амінокислоти утворюються у процесі життєдіяльності бактерій.

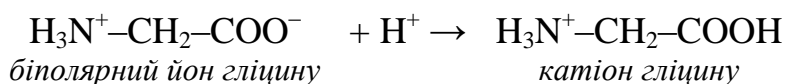
Синтетичний спосіб. При синтезі амінокислот утворюється рацемічна суміш D-, L- α -амінокислот.

Усі α -амінокислоти – безбарвні тверді кристалічні речовини. Добре розчиняються у воді. Деякі α -амінокислоти солодкі на смак: гліцин, серин, фенілаланін та ін. Усі α -амінокислоти, за винятком гліцину і β -аланіну, оптично активні.

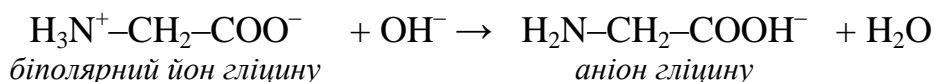
Кислотно-основні властивості амінокислот. Внаслідок того, що в молекулах амінокислот є аміно- і карбоксильна групи, амінокислоти можуть реагувати і як кислоти, і як аміни. Тобто **амінокислоти** – це амфотерні сполуки.

При підкисленні, внаслідок нейтралізації карбоксильної групи, амінокислота перетворюється у катіон. У лужному середовищі нейтралізується амонійна група і амінокислота стає аніоном.

Характер дисоціації амінокислот залежить від середовища. У кислому середовищі, при надлишку йонів Гідрогену (pH < 7), дисоціація карбоксильної групи не відбувається і молекула амінокислоти стає позитивно зарядженою, тобто біполярні йони амінокислот перетворюються у катіони:



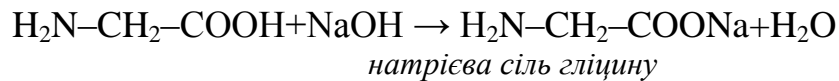
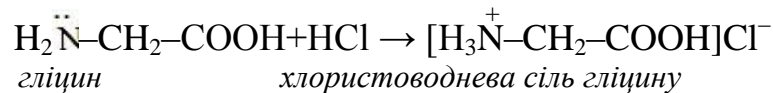
У лужному середовищі, при надлишку гідроксильних іонів (pH > 7), дисоціація аміногруп не відбувається, а карбоксильні групи залишаються дисоційованими і, набуваючи негативного заряду, поведуть себе як аніони, тобто біполярні йони перетворюються в аніони:



При характерному для кожної амінокислоти значенні рН її розчину концентрація аніонів дорівнює концентрації катіонів. Таке значення рН називається **ізоелектричною точкою** амінокислоти (позначається рІ). У цій точці розчинність амінокислот мінімальна.

Для кожної амінокислоти характерна своя величина рІ, вона визначається будовою бічного ланцюга R. За величиною рІ амінокислоти поділяються на нейтральні (гліцин, рІ = 6,20), кислі (аспарагінова кислота, рІ = 2,98) та основні (аргінін, рІ = 10,76).

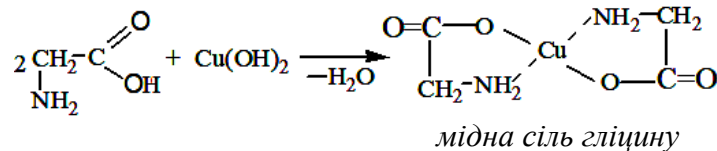
Утворення солей. Оскільки амінокислоти мають амфотерний характер, вони можуть утворювати солі як з кислотами, так і з основами:



Реакції карбоксильної групи амінокислот.

Крім звичайних солей, амінокислоти в певних умовах утворюють внутрішньокмплексні солі з катіонами важких металів (Cu, Mo, Co та ін.). Амінокислоти взаємодіють з гідроксидами важких металів, розчиняють їх і утворюють при цьому комплексні сполуки.

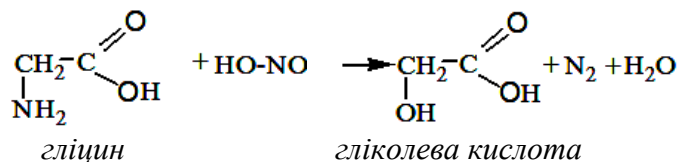
Найхарактернішими солями для всіх α-амінокислот є комплексні солі міді, які забарвлені в темно-синій або синьо-фіолетовий колір:



Утворення похідних амінокислот. За рахунок карбоксильної групи амінокислоти, подібно до незаміщених карбонових кислот, утворюють різні похідні: естери, ангідриди, амідни та ін.

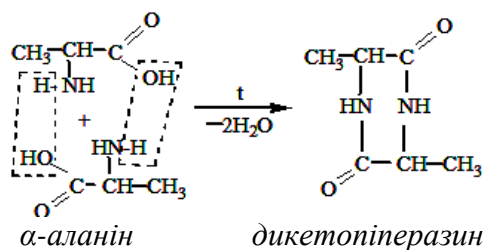
Реакції аміногруп амінокислот.

Дія нітритної кислоти. Амінокислоти, які містять первинні аміногрупи, з цією кислотою реагують подібно до первинних амінів. Аміногрупа заміщується на гідроксильну з утворенням оксикислот і виділенням вільного азоту:

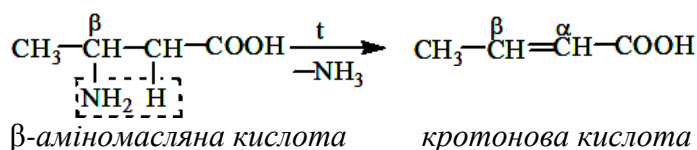


Перетворення амінокислот при нагріванні. Залежно від взаємного розміщення аміногрупи і карбоксильної групи амінокислоти по-різному реагують на нагрівання. При нагріванні **α-амінокислот**

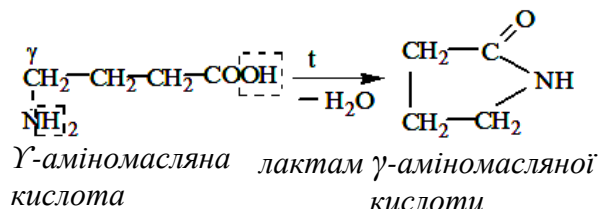
відщеплюється міжмолекулярно дві молекули води і утворюються циклічні сполуки – **дикетопіперазини**:



β -Амінокислоти при нагріванні подібно до β -оксикислот утворюють ненасичені кислоти. При цьому відщеплюється амоніак:



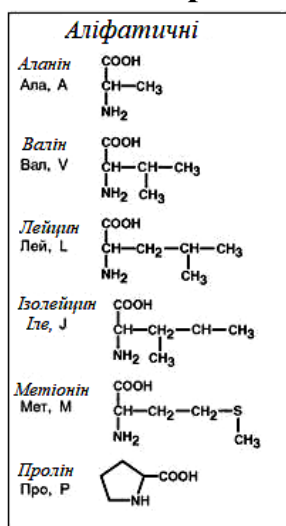
γ -, δ -, ϵ -Амінокислоти при нагріванні відщеплюють воду з утворенням внутрішніх циклічних амідів – лактамів, наприклад:



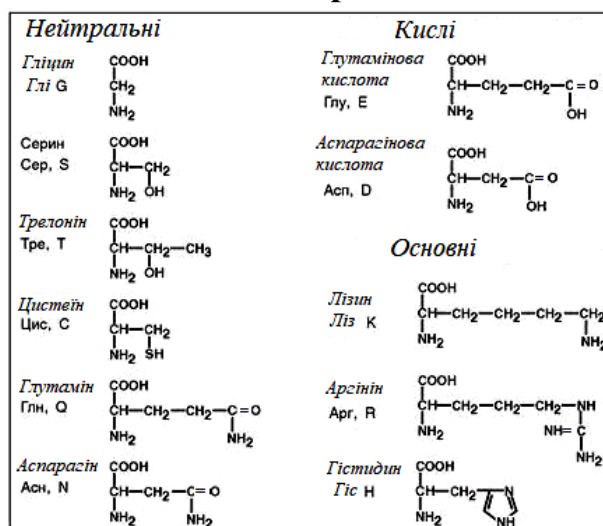
Таблиця 23

20 природних протейіогенних α -амінокислот

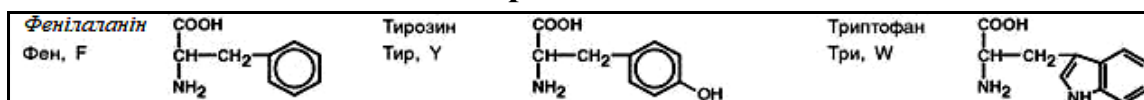
Неполярні



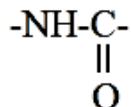
Полярні



Ароматичні

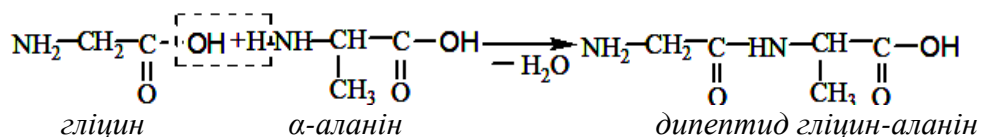


Пептиди. При обережному нагріванні α -амінокислоти можуть взаємодіяти міжмолекулярно. Із двох молекул кислоти виділяється одна молекула води з утворенням – дипептиду. Пептиди – це амідні зв'язки, що утворюються внаслідок взаємодії аміногрупи і карбоксильної групи амінокислот. Зв'язок, який з'єднує при цьому залишки амінокислот називається *пептидним*:



Залежно від кількості амінокислотних залишків у молекулі пептиди поділяють на дипептиди (два залишки амінокислоти), трипептиди (три залишки) і т.д., аж до поліпептидів (багато залишків амінокислот). *Поліпептидами* вважають пептиди з молекулярною масою до 10 000, а пептиди з більшою молекулярною масою вважають *білками*.

Утворення пептидів можна уявити як результат взаємодії карбоксильної групи однієї амінокислоти з амінною групою іншої:



Синтетичні методи добування поліпептидів розробив німецький вчений Е. Фішер із співробітниками. Синтетичні поліпептиди за деякими властивостями подібні до природних речовин – білків.

Тема 19. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

З курсу органічної хімії ми знаємо, що існують сполуки з відкритим ланцюгом вуглецевих атомів, так звані *ациклічні сполуки*, і *карбоциклічні сполуки*, у молекулах яких є цикли, які складаються з атомів Карбону.

У молекулах гетероциклічних сполук є цикли, що включають, крім атомів Карбону, інші (гетеро) атоми. Так само, як і серед карбоциклічних сполук, серед гетероциклів найпоширеніші п'яти і шестиланкові цикли. Причина більшої стійкості й легкості утворення таких циклів – відсутність напруги. Гетероциклічні сполуки можуть утворювати системи із двома й більшим числом циклів, сполучаючись, наприклад, з ароматичними кільцями.

Значення гетероциклічних сполук у природі й техніці велике. До цього класу відносяться такі важливі природні речовини, як хлорофіл рослин, гемін крові, гетероауксин, індиго, пеніцилін і ін. Надзвичайно велику групу серед гетероциклічних сполук становлять рослинні отрути – алкалоїди: хінін, морфін, нікотин і ін.

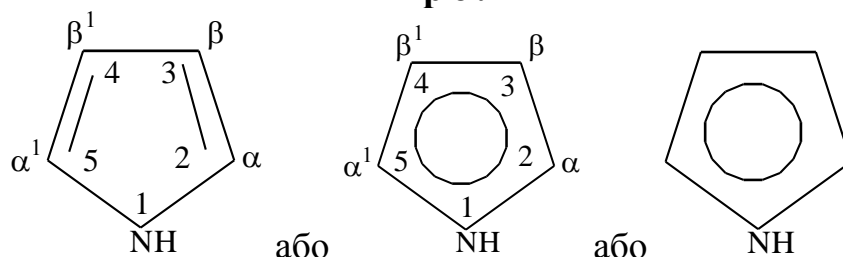
Серед гетероциклів ми зустрічаємо також найважливіші групи різноманітних лікарських речовин: сульфідин, сульфазол, синтетичні – антималярійні препарати (акрихін, плазмохін) і ін.

Фізичні й особливо хімічні властивості гетероциклічних сполук в основному залежать від характеру зв'язків у циклі. Речовини цього класу, у циклі яких немає подвійних зв'язків, як правило, нагадують за своїми реакціями ациклічні й аліциклічні сполуки.

Гетероциклічні сполуки – це сполуки, що містять у своїх молекулах кільця (цикли), в утворенні яких, крім атомів Карбону, беруть участь і атоми інших елементів. Іншими словами, гетероциклічні сполуки – це сполуки, що містять кільця, побудовані з атомів різних елементів. Звідси виникла й сама назва «гетероциклічні» (від грец. ἕτερος інший, різний).

У багатьох гетероциклічних сполуках електронна будова зв'язків у ядрі така ж, як і в ароматичних сполуках. Це підтверджується даними електронографічних і рентгенографічних досліджень, що свідчать про деяке вирівнювання міжатомних відстаней у молекулі. Тому типові гетероциклічні сполуки умовно позначають не тільки формулами, що містять почергово подвійні й одинарні зв'язки, але й формулами, у яких спряження електронів позначається колом, уписаним у формулу, наприклад:

Пірол



Атоми інших елементів, крім атомів Карбону, що входять до складу: гетероцикла, називаються *гетероатомами*. Найбільше часто зустрічаються в складі гетероциклів гетероатоми Нітрогену, Оксигену та Сульфуру, хоча можуть існувати гетероциклічні сполуки із різними іншими елементами, що мають валентність не менш двох.

Гетероциклічні сполуки можуть мати цикл, що складається з 3, 4, 5, 6 і більше атомів. Однак найбільше значення мають п'яти- і шестиланкові гетероцикли. Ці цикли, так само як і в ряді карбоциклічних сполук, утворюються дуже легко й відрізняються найбільшою міцністю. У гетероциклі може міститися один, два й більше гетероатомів.

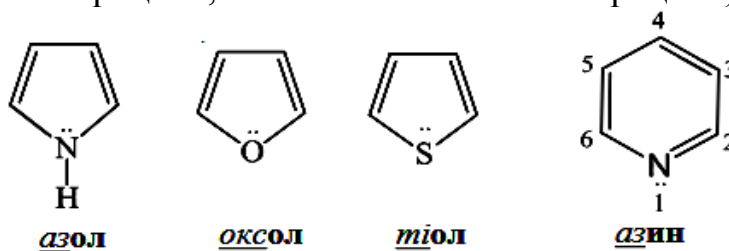
Звичайно гетероциклічні сполуки ділять на групи, насамперед – за загальним числом атомів у циклі. Кожна із цих груп ділиться на підгрупи залежно від числа гетероатомів. Наприклад, нам будуть зустрічатися гетероцикли з одним і двома гетероатомами. Велике значення мають також більш складні гетероцикли, що являють собою системи конденсованих циклів.

Для гетероциклів найчастіше користуються емпіричними назвами – *пірол*, *піридин* й под. Для позначення місця заступників у неконденсованих циклах атоми нумерують, звичайно починаючи з гетероатому. Якщо в гетероциклі є два гетероатоми Нітрогену – вторинний ($> \text{NH}$) і третинний ($-\text{N}=\text{}$), нумерацію починають із вторинного атома Нітрогену. Якщо в гетероциклі є декілька різних гетероатомів, їх нумерують у наступному порядку: O, S, N.

Для більшості давно відомих гетероциклічних сполук вживаються тривіальні назви. При аналізі назви за систематичною номенклатурою IUPAC необхідно пам'ятати, що:

1. Природа гетероатома вказується у вигляді префіксів (*окса* – O, *тіа* – S, *аза* – N).

2. Кількість атомів у циклі вказується закінченням (*ол* – п'ятичленний гетероцикл, *ин* – шестичленний гетероцикл):



3. Наявність двох або більшої кількості гетероатомів вказується за старшинством O>S>N;

4. Нумерація циклу починається від гетероатому, щоб замісник або інший гетероатом отримали менший номер;

5. У циклі, який містить однакові гетероатоми, нумерацію починають з гетероатома, сполученого з атомом Гідрогену.

Відповідно до міжнародної номенклатури ІЮПАК назви моноциклічних гетероциклів показують: а) число членів у циклі; б) природу й число гетероатомів; в) насиченість циклу.

Число членів відбивається основою (коренем) слова: *трьох-, чотирьох-, п'яти- і шести*членні цикли і позначаються відповідно коріннями *-ар-, -ет-, -ол-* та *-ин-*.

Характер гетероатома позначається приставкою *оксо-, тіо-, -аза-* для гетероциклів, що містять відповідно атоми кисню, сірки або азоту. При наявності декількох гетероатомів назва містить кілька приставок, які розташовуються по старшинству в наступному порядку: O, S, N.

Насиченість кільця відбивається різними суфіксами (закінченнями), що відрізняються у випадку гетероциклів, що містять і не містять Нітроген, або приставкою *пергідро-*, як зазначено в *табл. 24*.

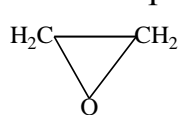
Таблиця 24

Елементи термінології гетероциклів залежно від розміру циклу і насиченості

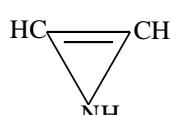
Число членів циклу	Основа назви	Основа + суфікс			
		цикл містить азот		цикл не містить азоту	
		ненасичений	насичений	ненасичений	насичений
3	<i>-ир-</i>	<i>-ирин</i>	<i>-ирідин</i>	<i>-ирен</i>	<i>-иран</i>
4	<i>-ет-</i>	<i>-ет</i>	<i>-етидин</i>	<i>-ет</i>	<i>-етан</i>
5	<i>-ол-</i>	<i>-ол</i>	<i>-олидин</i>	<i>-ол</i>	<i>-олан</i>
6	<i>-ин-</i>	<i>-ин</i>	<i>додається приставка пергідро-</i>	<i>-ин</i>	<i>-ан</i>

Номенклатура ІЮПАК пропонує назви циклів, що містять від 3 до 10 членів. У нашому невеликому курсі ми проводимо найменування циклів, що містять від 3 до 6 членів.

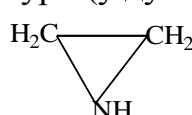
Нижче ми наводимо гетероцикли з назвами по номенклатурі ІЮПАК і тривіальної номенклатури (у дужках):



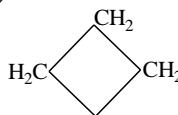
*оксиран**



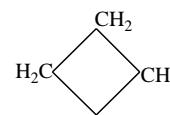
азирин
(окис етилену)



азирідин

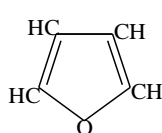


оксетан

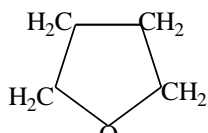


(етиленімін)

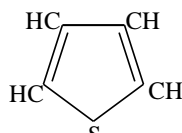
азетидін



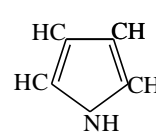
оксол
(фуран)



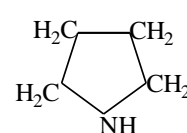
оксолан
(тетрагідрофуран)



тіол
(тіофен)



азол
(пірол)

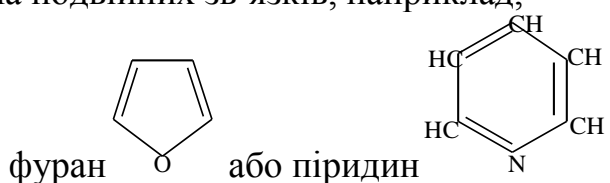


азолідін
(піролідін)

*У тих випадках, коли у приставці й основі назви дві голосні букви виявляються поруч, одна з них опускається, тому даний гетероцикл називається не оксаиран, а оксиран.

Ряд насичених гетероциклічних сполук – окис етилену (оксиран), тетрагідрофуран (оксолан) та ін. являють собою похідні сполук жирного ряду і їх розглядають у розділах, що присвячені сполукам аліфатичного ряду.

Виділення гетероциклічних сполук в особливу групу пов'язано з рядом особливостей їх хімічних властивостей – якщо у циклі є спряжена система подвійних зв'язків, наприклад,



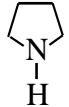

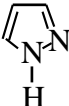
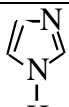
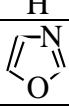

такі сполуки мають ароматичний характер. Замісники у таких гетероциклах називаються як і в ароматичних: група –ОН окси-, а якщо міститься карбоксильна група, то така сполука називається карбоною кислотою. При дії галогенів, нітратної чи сульфатної кислот (та інших подібних реагентів), то для таких гетероциклів характерні реакції заміщення, а не приєднання.

П'ятичленні гетероциклічні сполуки

Таблиця 25

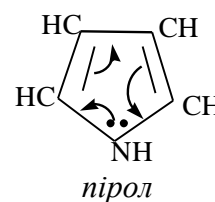
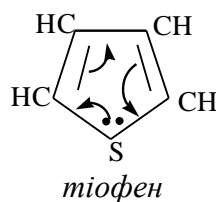
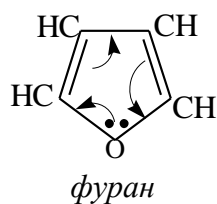
Номенклатура п'ятичленних гетероциклічних сполук

Структурна формула	Систематична назва	Традиційна назва
	азол	пірол
	оксол	фуран
	тіол	тіофен
	2,3-дигідрогеназол	2,3-дигідро-пірол 2,3-піролін
	2,5-дигідрогеназол	2,5-дигідро-пірол 2,5-піролін

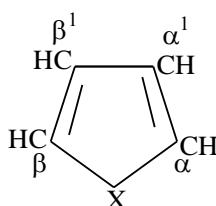
	азолідин	тетрагідропірол піролідин
	оксалан	тетрагідро-фуран
	1,2-діазол	піразол
	1,3-діазол	імідазол
	1,3-оксазол	
	1,2-тіазол	

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом

Найважливішими п'ятиланковими гетероциклами з одним гетероатомом є *фуран*, або *фурфуран*, що містить кисень, *тіофен*, що містить сірку; *пірол*, що містить азот:

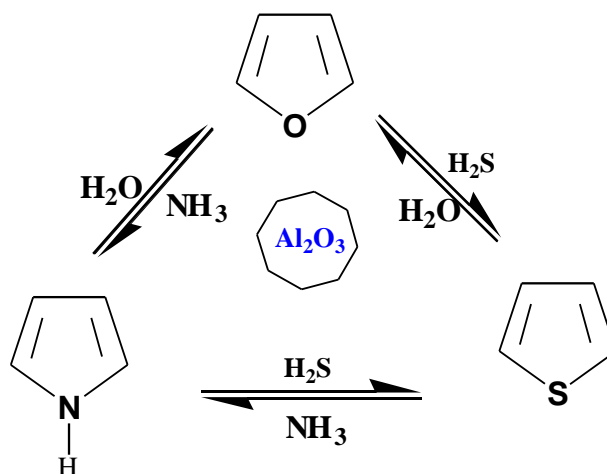


Якщо позначити гетероатом літерою X, то загальна формула для цих сполук буде одна:



З 3-х представлених гетероатомів – O, N, S – Оксиген найбільш електронегативний елемент, за ним йде Нітроген, а потім – Сульфур. Такий різко визначений ароматичний характер тіофену, якраз і пояснюється слабкою електронегативністю S.

Довгий час вважали, що ці гетероцикли, досить міцні, їх можна перетворити один в одного тільки шляхом ряду послідовних складних реакцій. Радянський хімік Ю. К. Юр'єв показав, що пірол, фуран і тіофен досить легко перетворюються друг у друга, якщо нагрівати їхні пари з парами води, із сірководнем або ж з аміаком у присутності нагрітого каталізатора.



Кожний атом кільця піролу, як Карбону так і Нітрогену, зв'язаний σ -зв'язком з трьома іншими атомами. Для утворення цих зв'язків атом використовує три sp^2 -орбіталі, які лежать в одній площині під кутом 120° . Кожний атом витрачає один електрон на утворення σ -зв'язку. У кожного атома Карбону кільця залишається один електрон, а у атома нітрогену – два електрони. Ці електрони займають p -орбіталі. p -Орбіталі перекриваються над і під площиною молекули, утворюючи π -електронну хмару, що задовольняє правилу ароматичності (рис. 23):

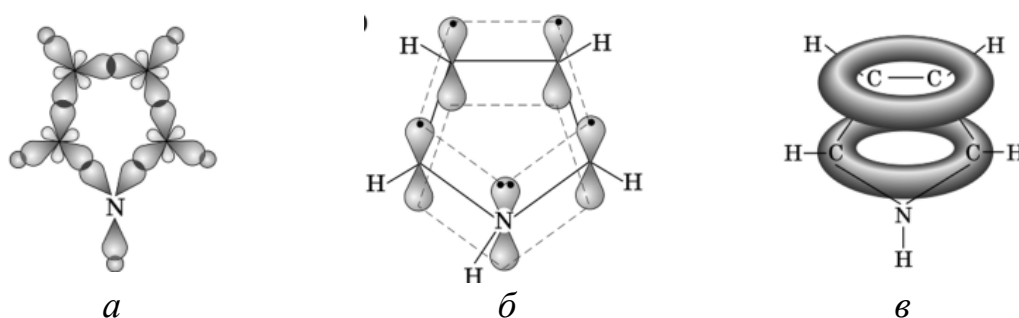
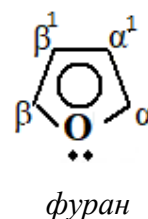
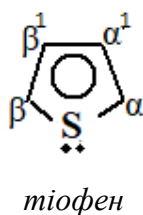
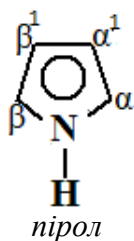


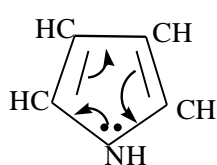
Рис. 23. Схема σ -зв'язків у молекулі піролу (а), перекриття негібризованих p -орбіталей атомів Карбону та гетероатому Нітрогену (б); єдина електронна хмара в молекулі піролу (в)

У просторі молекула такої сполуки являє плоский п'ятикутник, проте довжини зв'язків і валентні кути неоднакові. Це пов'язано з нерівномірністю розподілу p -електронної щільності в кільці і залежить від природи гетероатому. Чим *електронегативність* гетероатому, тим меншою ароматичністю володіє система. Тому ряд зменшення ароматичності (в порівнянні з бенzenом) можна показати наступним чином (у дужках наведена енергія делокалізації ароматичної системи в кДж / моль): бензен (151) > тіофен (122) > пірол (90) > фуран (68).

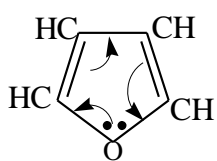
Структура фурану і тіофену аналогічна структурі піролу. Оксиген та Сульфур містять неподільну електронну пару sp^2 -гібридної орбіталі. Атом Оксигену та Сульфору подають два своїх електрона в π -хмару. Таким чином, фуран і тіофен теж відносяться до ароматичних сполук:



Квантово-хімічними розрахунками доведено, що величина електронної щільності в α -положенні більше, ніж в β -положенні.

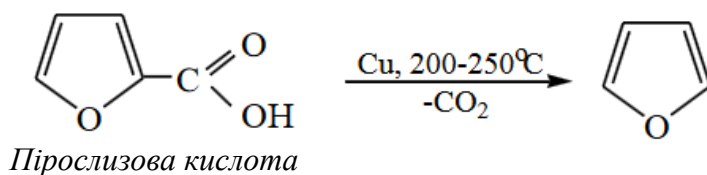


Пірол – це безбарвна рідина з запахом, що нагадує запах хлороформу, т. кип. 130°C ; мало розчинний у воді, добре розчинний в етанолі та бензені. На повітрі темніє та осмолується.



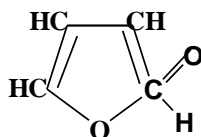
Фуран, або фурфурол – безбарвна рідина, що кипить при 32°C , має запах хлороформу. Це речовина нейтрального характеру. Її можна одержати зі слизової кислоти (продукту окиснювання цукру – галактози).

При сухій перегонці слизової кислоти спочатку відбувається утворення пірослизової кислоти, а потім при нагріванні її в запаяних трубках відбувається декарбоксілювання і одержують фуран:



Фуран подібно бензену, має ароматичні властивості. Так, при реакції із бромом відбувається не приєднання за місцем подвійних зв'язків, а заміщення атомів Гідрогену.

Найважливішим похідним фурану є *фурфурол*:

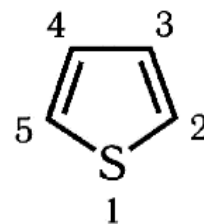


У зв'язку з наявністю альдегідної групи його вірніше було б назвати *фурфуралом*. Фурфурол легко одержати із пентоз при нагріванні їх з кислотами. Фурфурол являє собою олієподібну рідину, що кипить при 162°C . У малих концентраціях він має приємний запах, що нагадує запах свіжого житнього хліба; у більших концентраціях пахне неприємно, дратуючи слизові оболонки.

За хімічними властивостями фурфурол дуже подібний з ароматичними альдегідами, наприклад бензальдегідом. Фурфурол є дешевим продуктом, тому що його одержують із пентоз, які утворюються при гідролізі пентозанів деревини.

У промисловості він застосовується замість формальдегіду для виробництва пластмас, як розчинник і под.

Тіофен. Міститься у кам'яновугільному дьогті; при фракціонуванні кам'яновугільного дьогтю переганяється разом з бенzenом, тому що за своїми фізичним і хімічним властивостям дуже з ним подібний. Так, температура кипіння тіофену й бензолу дорівнює відповідно 84,1 і 84,4°C.



Уперше тіофен був відкритий саме як домішка до бензену (у технічному бензені близько 0,5% тіофену). З бензену він був виділений у вигляді сполуки з оцтовокислою ртуттю, а потім з неї вже одержали тіофену.

Тіофен – безбарвна рідина. Запах його дуже схожий на запах бензену.

Похідні тіофену містяться в медичному препараті іхтіолі, який представляє собою складну суміш речовин, одержаних у результаті сухої перегонки бігумінозних сланців і обробки рідких продуктів перегонки.

Ароматичні гетероцикли є плоскими циклічними системами, що містять замість одного або декількох атомів Карбону, атоми Оксигену, Сульфуру, Нітрогену.

Ароматичними їх називають унаслідок того, що вони задовольняють усім критеріям, властивим будь-якій ароматичній системі, а саме:

- система є циклічною;
- цикл є плоским;
- є поєднання по всьому циклу, тобто можливість безперешкодної делокалізації будь-якого з p -електронів по всій системі, завдяки наявності негібридизованих p -орбіталей;
- число делокалізованих p -електронів, що беруть участь у поєднанні, відповідає, згідно з правилом Хюккеля, прояву ароматичних властивостей, а саме, дорівнює $4n+2$, де, n – це будь-яке натуральне число, включаючи 0.

Характерною особливістю п'ятичленних гетероциклічних сполук є одночасне поєднання властивостей як ароматичних сполук, так і дієнів. Схильність до реакцій цих двох типів різна і пов'язані з природою гетероатому. Так, «ароматичні» властивості зменшуються в ряду: тіофен > пірол > фуран. При цьому їх ароматичні системи є менш стійкими, ніж у бензену.

Таким чином, молекула п'ятичленної гетероциклічної сполуки стає поляризованою, де «позитивним» центром поляризації є гетероатом.

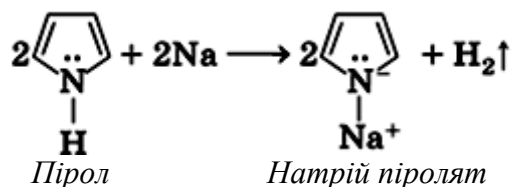
П'ятичленні гетероцикли загалом легше вступають у реакції електрофільного заміщення порівняно з незаміщеним бенzenом.

Заміщення проходить за положенням 2, якщо воно зайняте, заміщаються атоми біля третього атома Карбону.

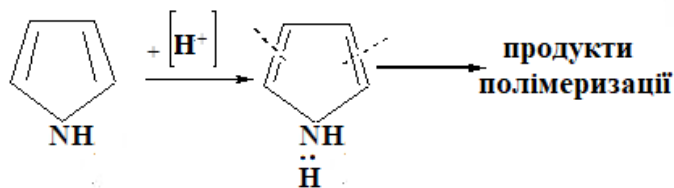
Властивості гетероциклічних сполук, як кислотні, так й оснОвні, залежать від електронної будови гетероатомів.

Якщо неподілена пара електронів гетероатому, яка розміщена на негібридній *p*-орбіталі, бере участь в утворенні π -електронної ароматичної системи, то такий атом не здатний приєднувати протон, тобто не може бути центром основності. Тому, не виявляють основні властивості фуран і тіофен.

Участь пірольного атома Нітрогену в спряженні сприяє поляризації зв'язку N-H і тим самим збільшує рухливість атома Гідрогену, а це надає піролу властивостей слабкої NH-кислоти, подібною за силою з одноатомними спиртами При дії лужних металів і сильних основ (NaOH, NaNH₂) відбувається заміщення атома Гідрогену біля пірольного атома Нітрогену на метал з утворенням відповідних солей:

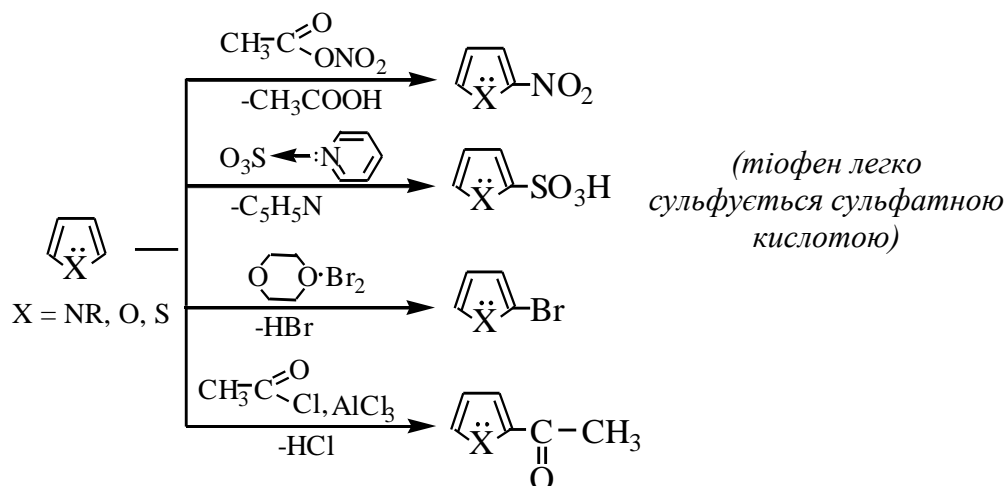
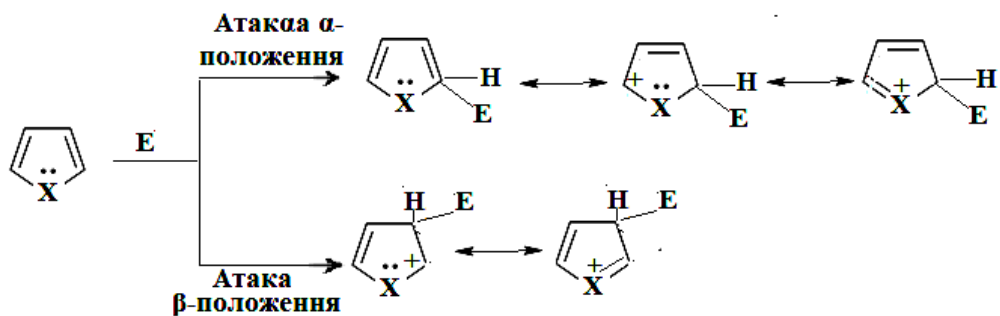


Пірол, як і аміни, має оснОвні властивості, хоча вони й виражені дуже слабо. Сильні кислоти швидко осмолюють пірол, відбувається полімеризація. Дія сильних кислот на пірол (як і на фуран) полягає у приєднанні протону до пари електронів гетероатому, в наслідок чого порушуються ароматичні властивості і гетероцикли полімеризуються як дієнові сполуки:



Реакції електрофільного заміщення. Оскільки пірол, фуран і тіофен є π -надлишковими ароматичними системами, вони легко вступають у характерні для ароматичних сполук реакції електрофільного заміщення.

Ці реакції проходять значно легше, ніж у бензену. За активністю у реакціях з електрофільними реагентами означені гетероцикли розташовуються в ряд: *пірол* > *фуран* > *тіофен*. У першу чергу заміщується атом Гідрогену при α -вуглецевому атомі та тільки якщо це положення зайняте, заміщення відбувається у β -положенні. Такий напрям заміщення зумовлений тим, що за участю α -вуглецевих атомів утворюється стійкіший σ -комплекс, завдяки більшій можливості для делокалізації позитивного заряду.

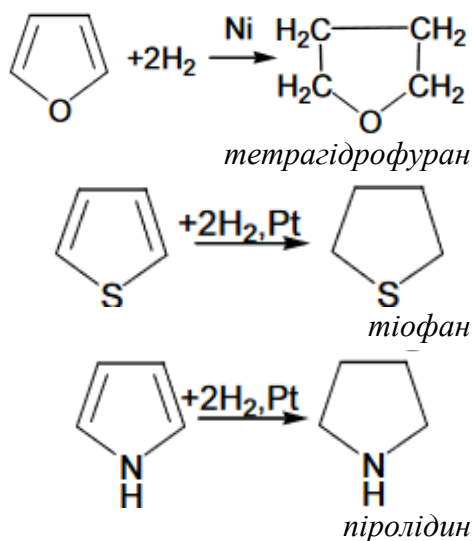


Реакції заміщення Гідрогену в ароматичних сполуках протікають у жорстких умовах, часто в різко кислому середовищі. Так як пірол під дією сильних мінеральних кислот втрачає ароматичні властивості, для проведення з ним реакцій електрофільного заміщення використовують реагенти, що не містять протонів.

Пірол легко реагує зі слабкими електрофілами. Пряме нітрування піролу неможливе. 2-Нітропірол одержують через сіль. Тіофен легко сульфується сульфатною кислотою.

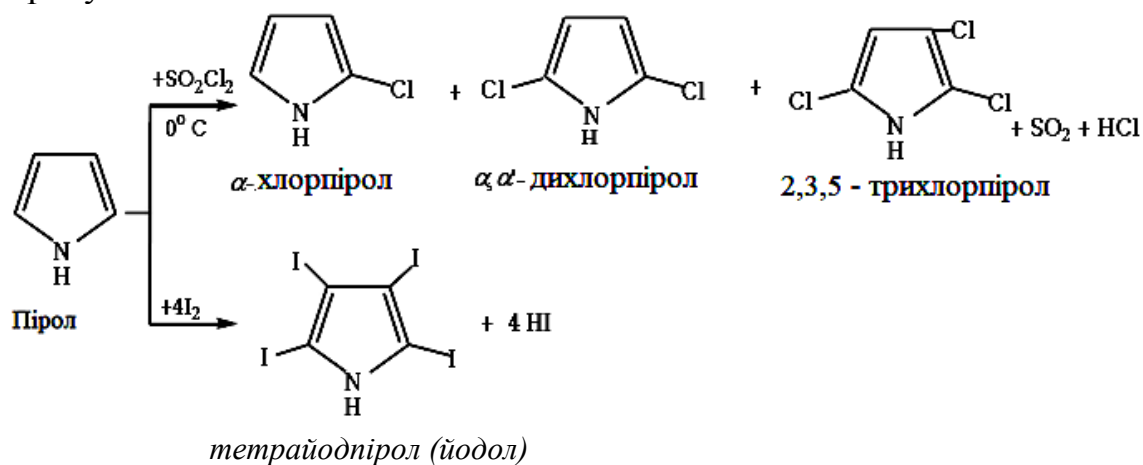
Для ароматичних гетероциклічних сполук характерні властивості як і для бензену:

1. Гідрування.



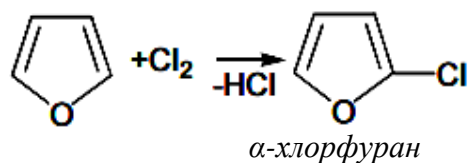
2. Галогенування.

У процесі хлорування утворюються моно-, ди- і трихлорпохідні, а під час бромовання або йодування – відповідні тетрагалогенопохідні піролу:

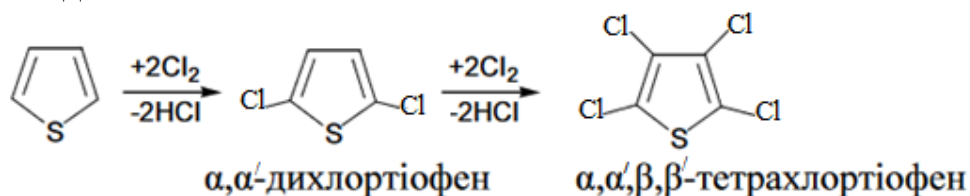


Йодування піролу відбувається з утворенням тетрайодпіролу – йодолу, який є антисептиком.

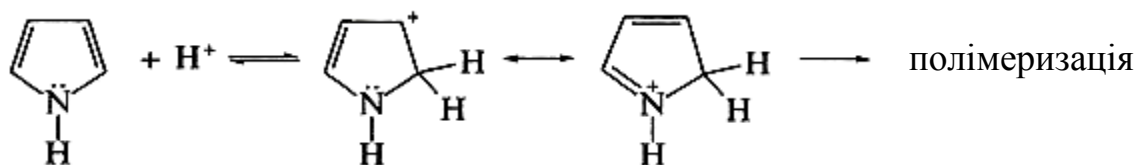
Фуран легко галогенується з утворенням α -галогенфурана:



При галогенуванні тіофену найчастіше одержують ди- та тетрапохідні:

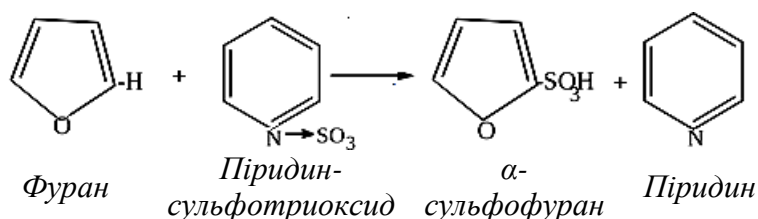


3. Сульфування, нітрування. У присутності сильних мінеральних кислот пірол і фуран осмолюються, утворюючи полімерні продукти темного кольору. Руйнування структури під дією кислот називається **ацидофобністю**, що означає «кислотобоязнь» (від лат. *acidum* – кислота і грец. фобос – страх). Ацидофобність зумовлена приєднанням протона, переважно до α -атома циклу, що призводить до порушення ароматичності кільця. Потім відбувається полімеризація утвореної дієнної структури.

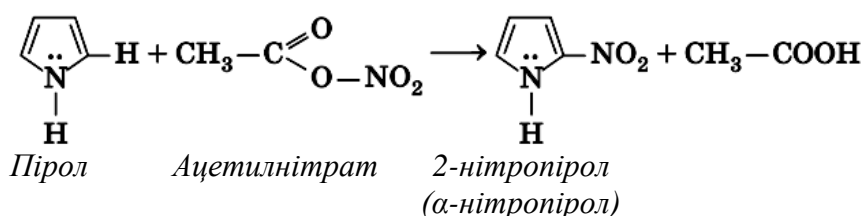


Уведення в пірольне ядро електроноакцепторних замісників ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{O}$) веде до зменшення ацидофобності цих сполук. Тіофен, на відміну від фурану та піролу, не виявляє ацидофобності, оскільки має стійку ароматичну структуру, яка не руйнується при дії сильних мінеральних кислот.

Так як фуранове та пірольне кільця дуже чутливі до дій мінеральних кислот (цикли розкриваються і вступають у реакцію полімеризації), тому їх сульфують комплексом SO_3 з піридином:

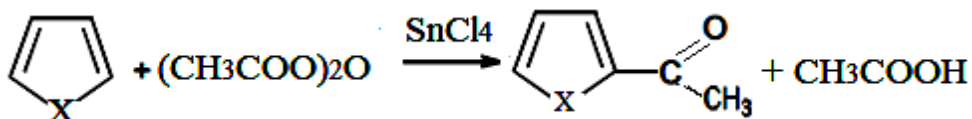


Враховуючи ацидофобність фурану та піролу, нітрування їх проводять не самою азотною кислотою, а продуктом взаємодії азотної кислоти з оцтовим ангідридом – ацетилнітратом $\text{CH}_3\text{COONO}_2$.



Тіофен, як неацидофобний, тому його можна пронітрувати нітратною кислотою за м'яких умов, однак частіше в реакції нітрування тіофену також застосовують ацетилнітрат. У результаті нітрування утворюються α -нітросполуки. Тіофен можна сульфувати безпосередньо H_2SO_4 .

4. *Ацилювання.* Для ацилювання фурану та піролу в якості електрофільних реагентів використовують ангідриди кислот у присутності кислот Льюїса, частіше SnCl_4 або ZnCl_2 . Тіофен ацилюється не тільки ангідридами, але й хлорангідрідами карбонових кислот у присутності хлориду алюмінію. Заміщення здійснюється по α -положенню:



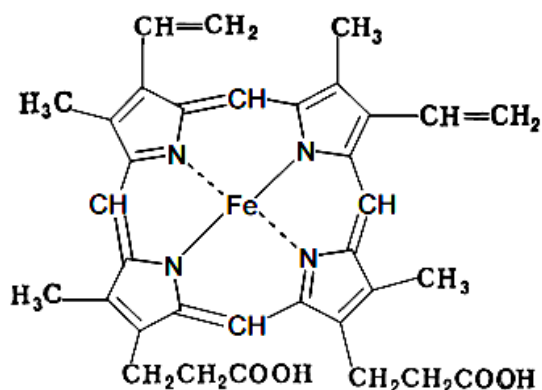
З метою ідентифікації піролу та фурану застосовують простий, доступний метод – забарвлення соснової лучинки. Соснову лучинку, попередньо змочену хлоридною кислотою, пари піролу забарвлюють у червоний колір, а фурану – на інтенсивно-зелений.

Похідні піролу широко розповсюджені в природі, до їх числа відносяться гетероциклічні амінокислоти, алкалоїди тощо. Алкільні

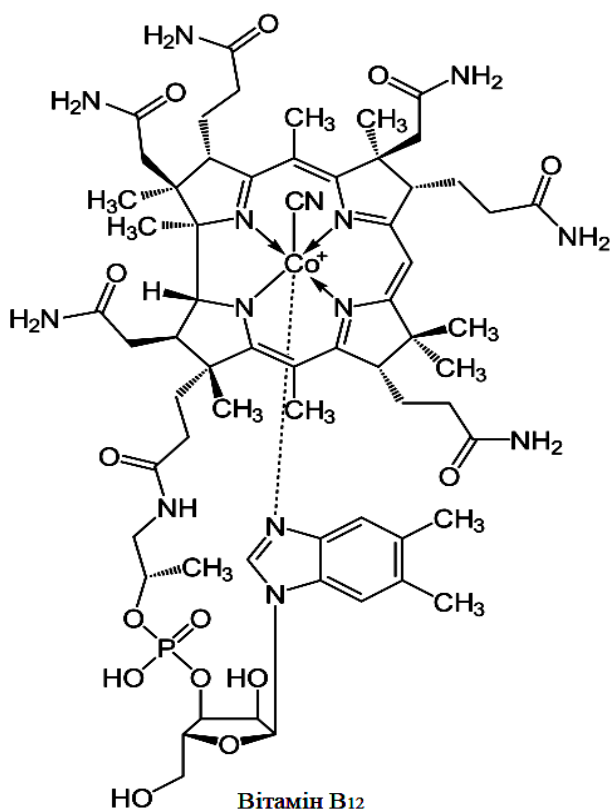
похідні піролу утворюють ядро порфіну – основи природних пігментів (гему, геміну і хлорофілу): *тетрапірольні сполуки*.

Алкільні похідні порфіну називаються *порфіринами* і до них належать пігменти гемін, хлорофіл, вітамін В₁₂. Атоми Гідрогену NH-груп здатні, як і в піролі, заміщуватися катіонами двовалентних металів Fe²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ тощо.

Комплексні солі Феруму і Магнію порфіринів входять до складу відповідно гемоглобіну і хлорофілу. Гем переносе кисень з легень у тканини та СО₂ з тканин у легені, тобто реалізує процес дихання, а хлорофіл трансформує в рослинах світлову енергію на хімічну в процесах фотосинтезу. Гемоглобін є хромопротеїдом, який складається з білка глобіна і пігменту – гема. Гем має таку будову:



Гем переносе кисень з легень у тканини та СО₂ з тканин у легені, тобто реалізує процес дихання.



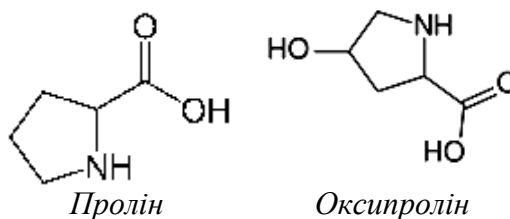
Вітамін В₁₂

Хлорофіл – комплекс заміщеного парафіну з Mg²⁺ з якості комплексоутворювача.

Велика кількість похідних піролу виділено з мікроорганізмів, причому багато з них мають антибіотичні властивості. Деякі похідні піролу є біосинтетичними попередниками хлорофілів та вітаміну В₁₂.

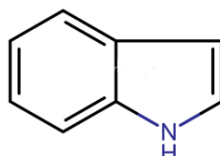
Важливу роль відіграють природні похідні продукту повного гідрування піролу – піролідин. Кільце піролідину є структурним елементом багатьох біологічно активних сполук, наприклад алкалоїдів нікотину, гірину та ін. У

невеликих кількостях ця речовина міститься в листі тютюну та опії. Найбільш важливими представниками піролідину є амінокислоти пролін (піролідин-2-карбонова кислота) та оксипролін (4-гідроксипіролідин-2-карбонова кислота):



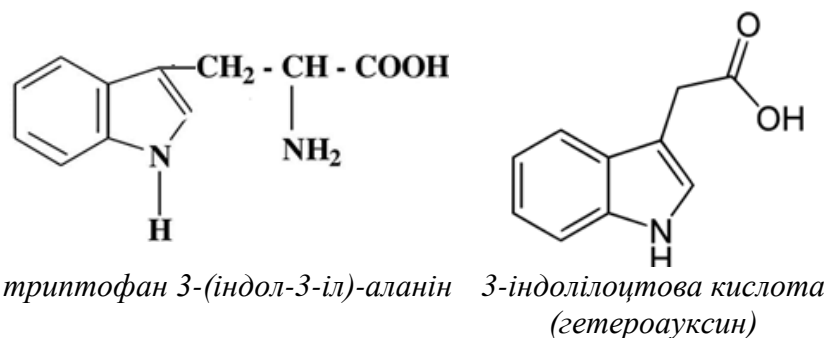
Обидві амінокислоти входять до складу колагену та еластину – фібрилярних білків сполучної тканини, що є в тілі людини та ссавців і виконує опорну та структурну функції.

Ядро піролу може бути сконденсоване з ядром бензену, при цьому утворюється ароматичний гетероцикл, який називається індолом (бензпіролом):



Зустрічається індол у кам'яновугільній солі, утворюється при гнитті білків. Чистий індол має запах жасміну та апельсину.

Ядро індолу міститься в більшості молекул фізіологічно активних речовин. Наприклад:



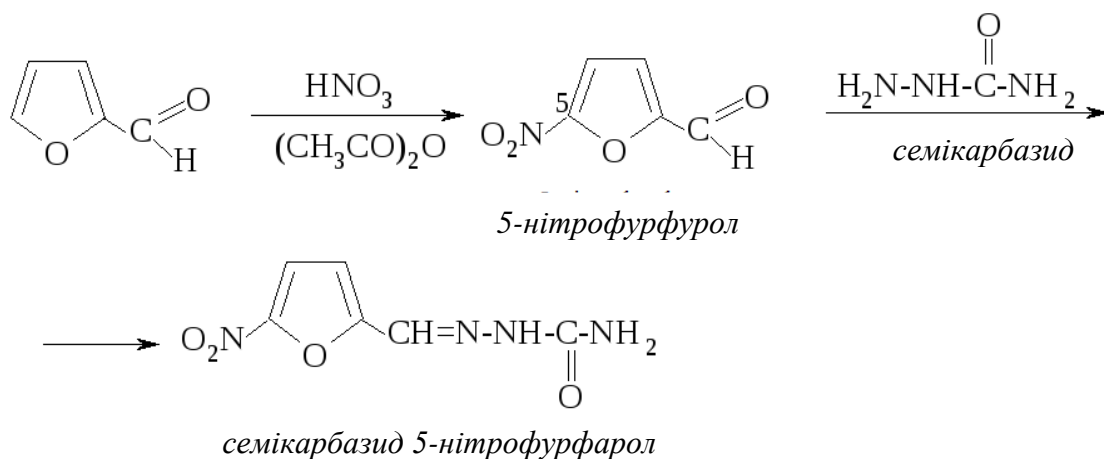
Триптофан – одна з незамінних амінокислот. 3-індолілоцтова кислота – найбільш широко відомий стимулятор росту рослин (гетероауксин).

Найважливішим похідним фурану є **фурфурол** (2-фуранкарбальдегід), від лат. *furfur* «висівки», з яких вперше його було виділено. У промисловості фурфурол добувають у великих кількостях кислотним гідролізом полісахаридів пентозанів, які містяться в сільськогосподарських відходах (соломі, лупі соняшників, кукурудзяних качанах, бавовняних коробочках та под.)

Крім реакцій за альдегідною групою, для фурфуролу характерні реакції по фурановому ядру. Внаслідок електроноакцепторного впливу

альдегідної групи, що приводить до зменшення електронної густини на вуглецевих атомах фуранового циклу, фурфурол менш ацидофобний, ніж фуран.

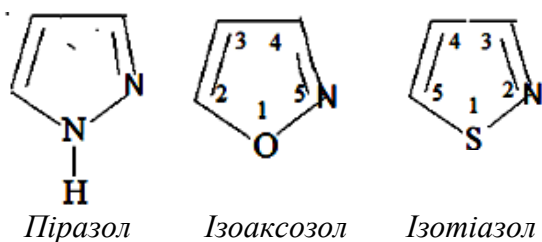
Тому шляхом нітрування концентрованою нітратною кислотою з фурфуролу одержують 5-нітропохідні фуранового ряду, що виявляють антибактеріальну дію. Для цього фурфурол нітрують нітратною кислотою в оцтовому ангідриді (він необхідний для захисту альдегідної групи від окиснення), а потім проводять реакцію приєднання-відщеплення з різними амінами або похідними гідрозину. Наприклад, у синтезі *фурациліну* (семікарбазону 5-нітрофурфуролу) використовують семікарбазид:



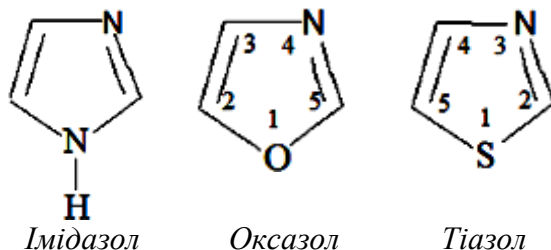
П'ятичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами.

П'ятичленні гетероцикли з двома гетероатомами називаються *азоли*. За взаємним розташуванням гетероатомів у циклі розрізняють 1,2- і 1,3-азоли. Тут будуть розглянуті лише деякі, найважливіші властивості 1,3-діазолу (імідазолу).

Азоли -1,2:



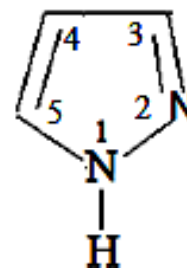
Азоли -1,3:



Найважливішими з них є: піразол, імідазол, тіазол.

Імідазол і піразол – 5-членні ароматичні гетероцикли, що містять два атоми Нітрогену.

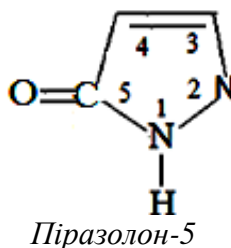
Піразол (1,2-діазол) та його похідні в природі не зустрічаються, одержують синтетичним шляхом. Піразол може існувати у чотирьох ізомерах (2-, 3-, 4-, 5-) - безбарвна кристалічна речовина, добре розчиняється у воді, гірше – в органічних розчинниках. Одночасно має кислотні і амфотерні властивості. Ядро піразолу становить хімічну основу молекул цілого ряду лікарських препаратів: антипірину, пірамідону, анальгін.



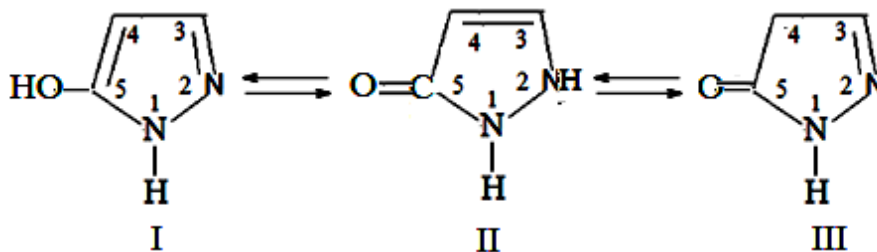
При відновленні піразолу одержують піразолін та піразолідин:



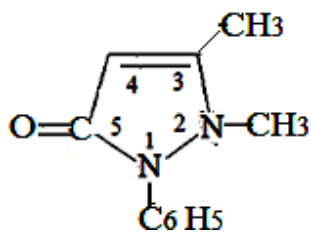
Похідним піразолу є піразолон, речовина, що містить кетонну групу:



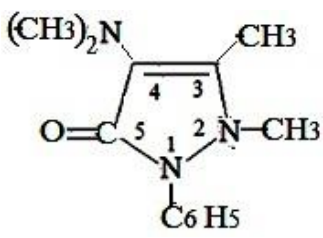
Особливий вид таутомерії характерний для 5-гідроксипіразолів (піразолон-5). У розчині вони існують у вигляді рівноважної суміші гідроксі-(I) та оксо-(II,III) таутомерних форм. У кристалічному стані найбільш стійка форма II:



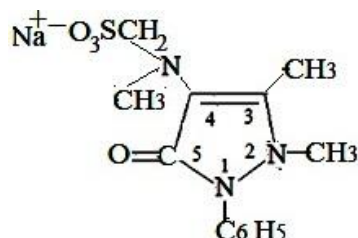
Похідні піразолону – 5-антипирин, амідопирин, анальгін – ненаркотичні анальгетики, жарознижувальні та протизапальні засоби:



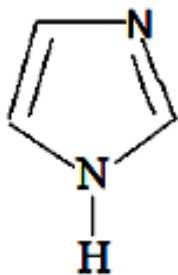
Антипирин



Амідопірин



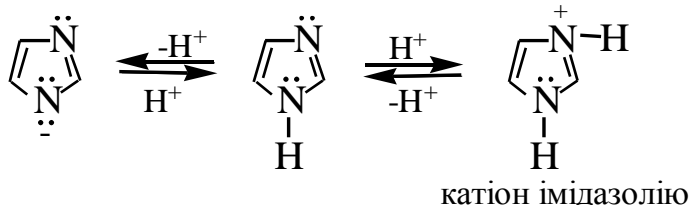
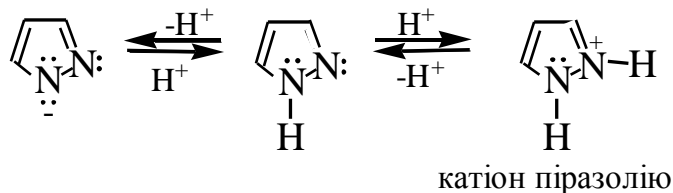
Анальгін



Імідазол (1,3-діазол) може існувати у чотирьох ізомерах (2-, 3-, 4-, 5-). Це – тверда речовина, розчиняється у воді і діетиловому етері. До найважливіших похідних імідазолу належать амінокислота гістидин, що міститься у білку як незамінна α -амінокислота. При ферментативному декарбоксилюванні утворюється гістамін (біогенний амін) – медіатор нервового збудження. Гістамін виявляє високу

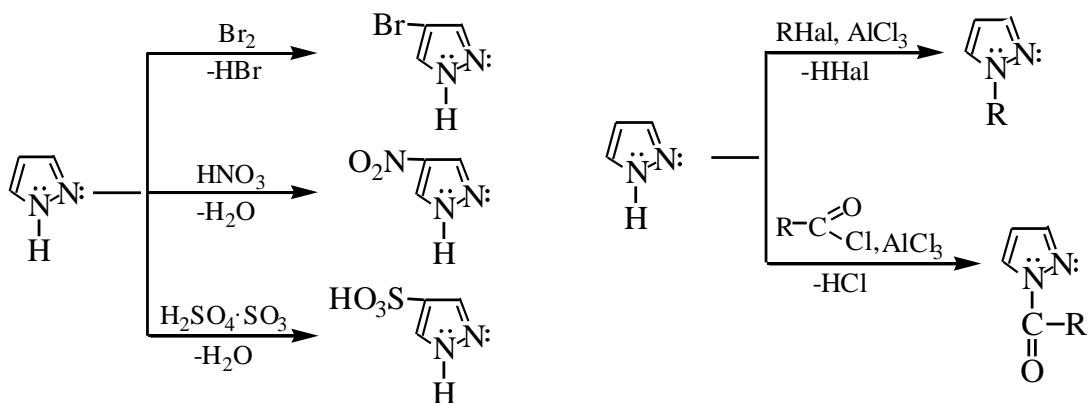
активність: викликає спазм гладкої мускулатури, збільшує секрецію шлункового соку. Імідазол входить до складу дипептиду м'язової тканини карнозин, медикамент дибазол.

Піразол, імідазол та їх похідні – амфотерні сполуки (слабкі NH-кислоти та середньої сили основи). Сила основ: імідазол > піразол:



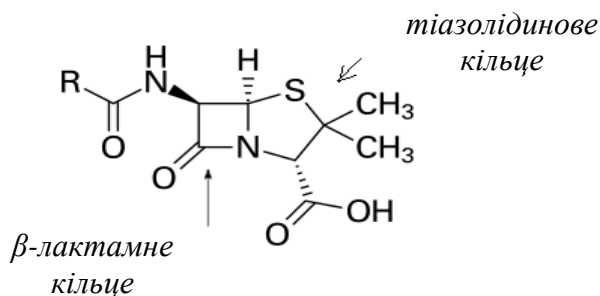
Центром атаки електрофільного реагента є атом нітрогену: в піразолі – другий, в імідазолі – третій.

При взаємодії з сильними електрофільними реагентами утворюють продукти електрофільного заміщення (нітрування, сульфування, галогенування). У випадку піразолу утворюються продукти заміщення в положенні 4, у випадку імідазолу – в положення 4 та 5. При алкілюванні та ацилюванні утворюються продукти N-заміщення:



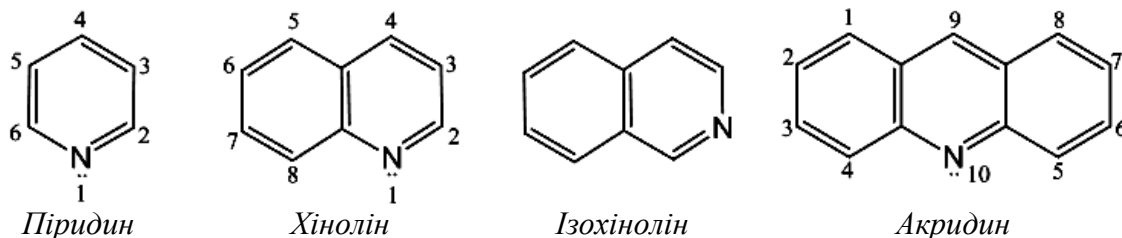
Тіазол – безбарвна рідина із запахом піридину, добре розчиняється у воді й органічних розчинниках. Тіазол та його похідні використовують при синтезі тіазинових медикаментів, барвників. Прикладом медикаменту є норсульфазол (похідне тіазолу і стрептоциду) – використовують для лікування дизентерії, ангін, пневмоній, виразкових колітів, гастроентеритів. Входить до складу вітаміну В₁ (тіаміну).

В основі структури пеніцилінів лежить конденсована гетероциклічна система, що складається з повністю гідрованого кільця тіазолу – *тіазолідина* та β-лактамного кілець.

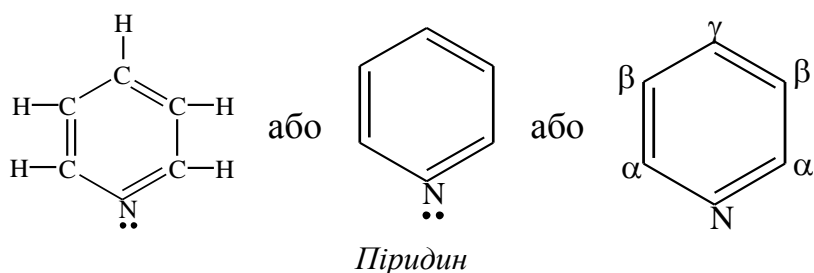


Шестичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом

Найважливішими представниками цієї групи сполук є гетероцикли, що містять як гетероатом атом Нітрогену піридин, хінолін, ізохінолін, акридин:



C₅H₅N – найпростіший шестичленний ароматичний гетероцикл із одним атомом Нітрогену. Його можна розглядати як аналог бензену, у якого одна група >СН замінена на атом Нітрогену:



З усіх ароматичних гетероциклічних сполук піридин ближче всього до бензену. π -Електронна система піридину включає 6 електронів, вона плоска, довжини зв'язків значною мірою вирівняні. Нумерація атомів у піридиновому кільці починається від атома Нітрогену, положення 2 і 6 називаються α -положеннями, 3 і 5 – β -положеннями, 4 – γ -положенням. *Неподілена пара електронів атома Нітрогену не бере участь у сполученні, внаслідок чого піридин є досить сильною основою ($pK_a = 5,2$).*

Одержання. Піридин і його гомологи виділяють із кам'яновугільної смоли. У лабораторних умовах піридин можна синтезувати із синильної кислоти й ацетилену:



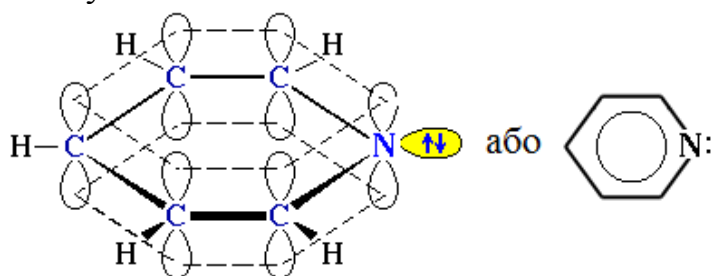
У невеликих кількостях піридин і його гомологи зустрічаються в кам'яновугільній смолі, звідки їх виділяють спочатку перегонкою, потім екстракцією з наступною дистиляцією. Саме так звичайно одержують піридин і його гомологи у промисловості, оскільки до цих пір немає простих і технологічних методів синтезу цих сполук.

Піридин являє собою безбарвну рідину, трохи легше за воду, з характерним неприємним запахом; він змішується з водою і в органічних розчинниках у будь-яких співвідношеннях, дуже стійкий до дії кислот і окиснювачів. Отрутний.

Хімічні властивості піридину визначаються наявністю ароматичної системи, що містить шість p -електронів, і атому Нітрогену з неподіленою електронною парою. У шестичленному циклі піридину неподілена пара електронів Нітрогену не бере участі в утворенні ароматичної системи, тому, на відміну від піролу, піридин виявляє виражені основні властивості, а на відміну від бензену, його ароматична система збіднена електронною густиною внаслідок прояву негативного індуктивного ефекту Нітрогену. Тому піридин вступає в реакції електрофільного заміщення в значно жорсткіших умовах, ніж незаміщений бензен, у положення 3 відносно Нітрогену. Одночасно для піридину характерні реакції нуклеофільного заміщення, що йдуть з більшою легкістю, ніж у незаміщеного бензену з тих же причин.

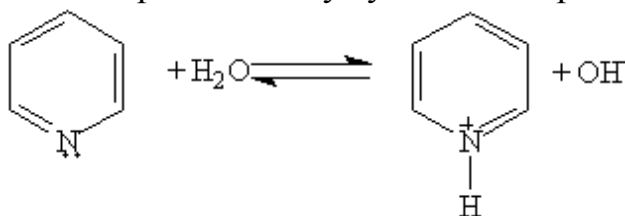
Піридин – більш слабка основа. Електронна будова молекули піридину подібно до будови бензену. Атоми Карбону й Нітрогену перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Всі σ -зв'язку C–C,

C–H і C–N утворені гібридними орбіталями, кути між ними становлять приблизно 120° . Тому цикл має плоску будову. Шість електронів, що перебувають на негібридних p-орбіталях, утворюють π -електронну ароматичну систему.

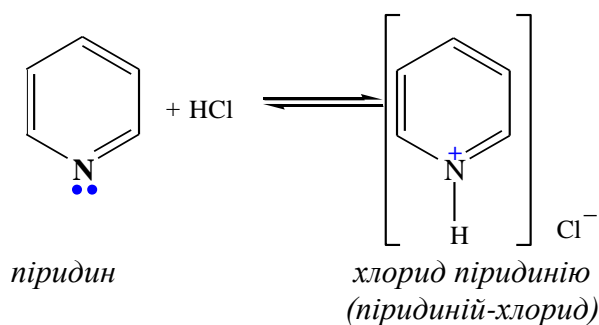


I. Властивості основи.

1. Тому піридин, подібно амінам, проявляє **властивості основи**. Його водний розчин забарвлює лакмус у синій колір.

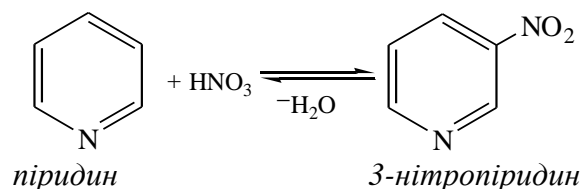


2. При взаємодії піридину із сильними кислотами утворюються солі піридинія.

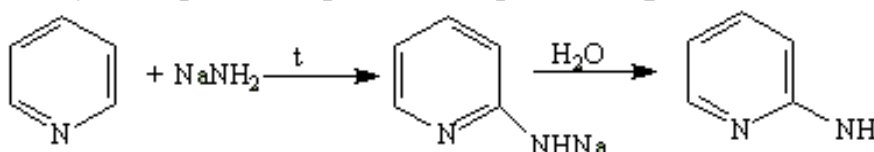


II. Властивості ароматичної сполуки.

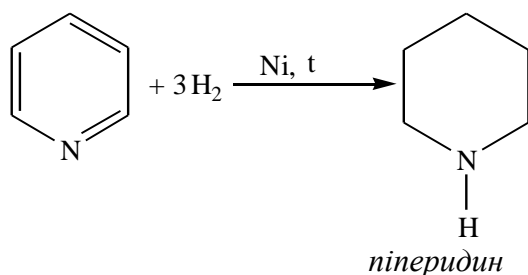
3. Поряд з основними властивостями піридин проявляє **властивості ароматичної сполуки**. Однак його активність у реакціях електрофільного заміщення нижче, ніж у бензолі. Це пояснюється тим, що азот як більш електронегативний елемент відтягує електрони на себе й знижує щільність електронної хмари в кільці, особливо в положеннях 2 і 4 (*орто*- і *пара*-положення). Тому, наприклад, реакція нітрування піридину проходить у жорстких умовах (при 300°C) і з низьким виходом. Вплив атома азоту, що орієнтує, вступ нового замісника при електрофільному заміщенні в піридині подібно впливу нітрогрупи в нітробензолі: реакція йде в положення 3.



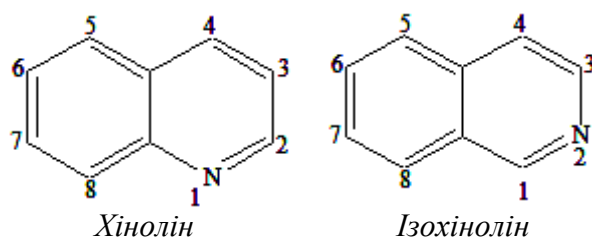
4. На відмінність від бензену *піридин* здатний вступати в реакції **нуклеофільного заміщення**. Оскільки атом азоту відтягує на себе електронну щільність із ароматичної системи в *орто-пара*-положеннях відносно атома азоту, піридин може реагувати з амідом натрію і утворювати суміш *орто*- і *пара*-амінопіридинів (**реакція Чичибабіна**):



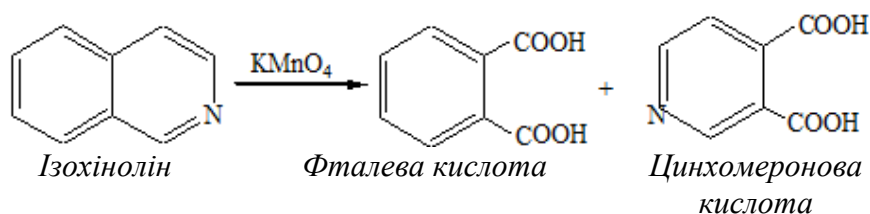
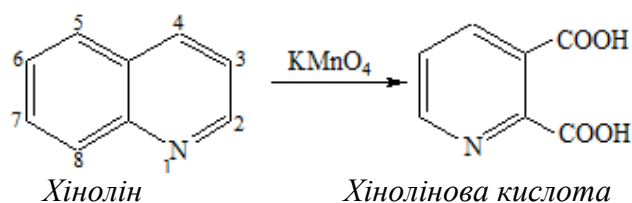
5. При гідруванні піридину ароматична система як у бензолу руйнується і піридин може приєднувати водень у присутності каталізатора з утворенням насиченої сполуки *піперидину*.



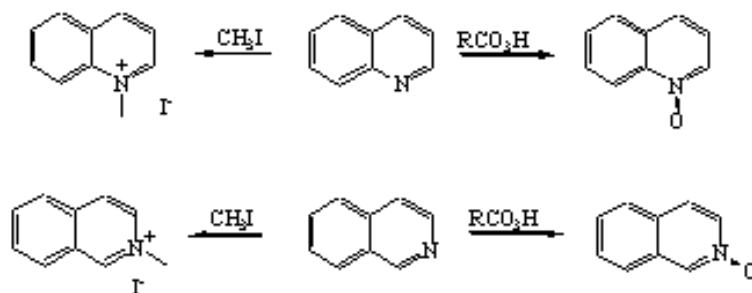
Так само, як і піридин, **хінолін** і **ізохінолін** містяться в кам'яновугільній смолі, звідки вони можуть бути виділені завдяки тому, що і як піридином, є основами.



III. Властивості хіноліну й ізохіноліну. Електроноакцепторне піридинове кільце у складі молекули хіноліну відрізняється більшою стійкістю до дії окиснювачів, ніж бензенове кільце, внаслідок чого при окиснюванні цієї сполуки перманганатом калію утворюється хінолінова кислота. При окиснюванні ізохіноліну утворюються продукти деградації кожного з кілець – фталева й цинхомеронова кислоти – приблизно в рівних кількостях. Результати цих реакцій у свій час були доказом будови хіноліну й ізохіноліну.



Хінолін і ізохінолін є ароматичними сполуками – гетероаналогами нафталіну. Атом азоту в цих сполуках подібний до атома азоту в молекулі піридину, що спричиняється основність цих сполук, можливість їх алкілування з утворенням алкілхінолінієвих і – ізохінолінієвих солей, а також окиснювання надкислотами у відповідні N-окиси.



Шестичленні гетероциклічні сполуки з двома гетероатомами
Діазини. Найважливіші представники даної групи сполук:

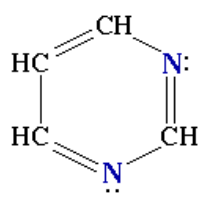


За будовою та властивостями ці сполуки багато в чому нагадують піридин. Вони мають замкнену спряжену систему із шести π -електронів та мають ароматичний характер. Неподільні пари гетероатомів не беруть участь у спряженні та надають діазинам основних властивостей.

Піримідин є кристалічною речовиною з характерним запахом (т.пл. 22,5°C, т. кип. 123-124°C). Легко розчиняється у воді, етанолі, діетиловому ефірі.

Піразин – кристалічна речовина з т. пл. 54°C (т. кип. 115,5–115,8°C). Добре розчиняється у воді, гірше – в етанолі, діетиловому ефірі.

Піридазин за нормальних умов рідина (т. пл. – 8°C, т. кип. 208°C) Розчиняється у воді, спиртах, бензені, діетиловому ефірі.



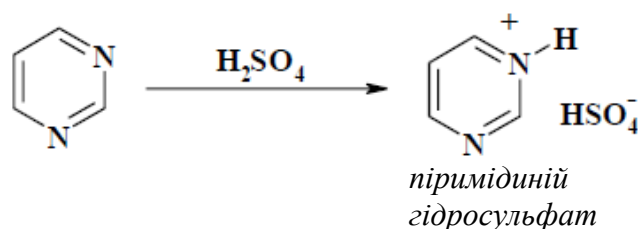
Піримідин $C_4H_4N_2$ – шестичленний гетероцикл із двома атомами азоту.

Проявляє властивості дуже слабкої основи, тому що атоми Нітрогену в sp^2 -гібридизованому стані досить міцно втримують неподільну електронну пару.

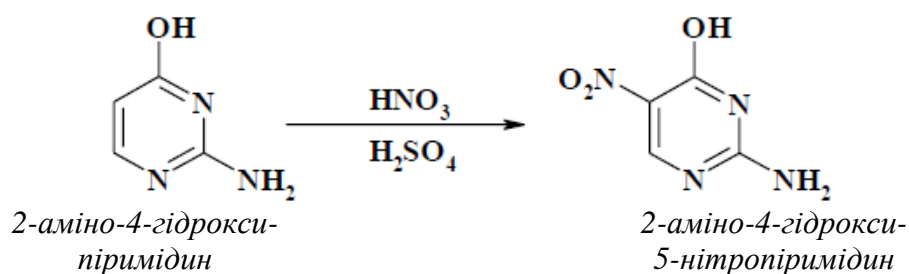
Для піримідину, подібно піридину, характерна бр-електронна ароматична система. Тому його цикл має підвищену стійкість.

За хімічними властивостями піримідин досить схожий на піридин, але, як і інші діазини, характеризується нижчою реакційною здатністю.

З мінеральними кислотами піримідин, піразин та піридазин утворюють солі за участі одного атома Нітрогену (незважаючи на наявність в молекулі двох центрів). Аналогічно йде алкілування.

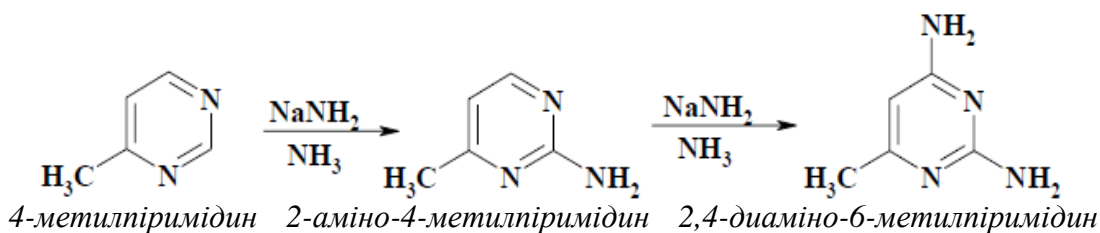


Реакції електрофільного заміщення для діазинів не характерні. Це обумовлено електроноакцепторним впливом двох атомів Нітрогену в кільці. Але якщо піримідиновий цикл активувати одним або декількома електронодонорними замісниками, які компенсують електроноакцепторний вплив атомів Нітрогену в циклі, то стає можливим проведення таких реакцій як галогенування, нітрування, сульфування і т.д. Електрофільне заміщення, як правило, йде в 5 положення.

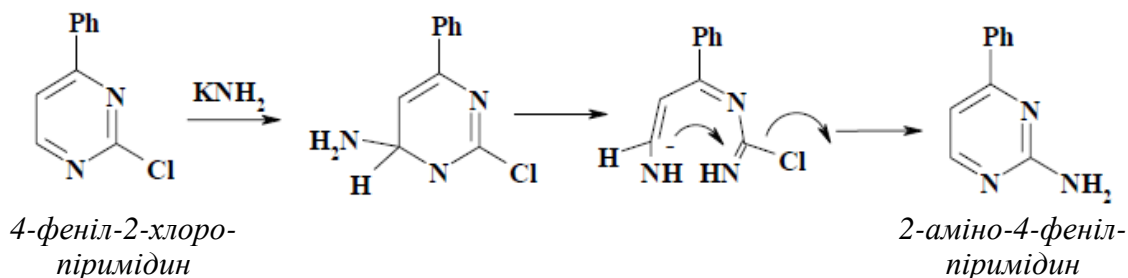


В реакції нуклеофільного заміщення піримідин та його похідні вступають по 2, 4 та 6 положеннях.

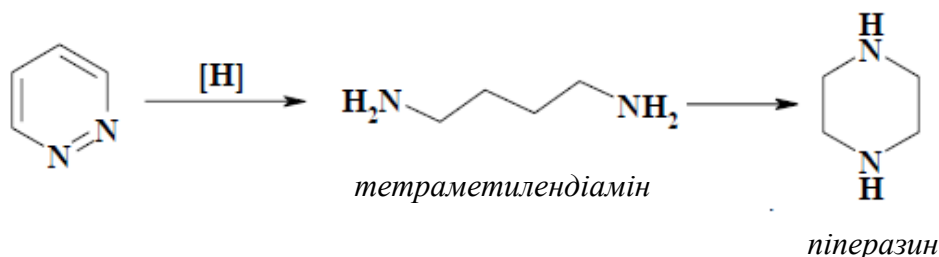
При дії амідю натрію на 4-метилпіримідин утворюється 2-аміно-2,4-діаміно-6-метилпіримідин.



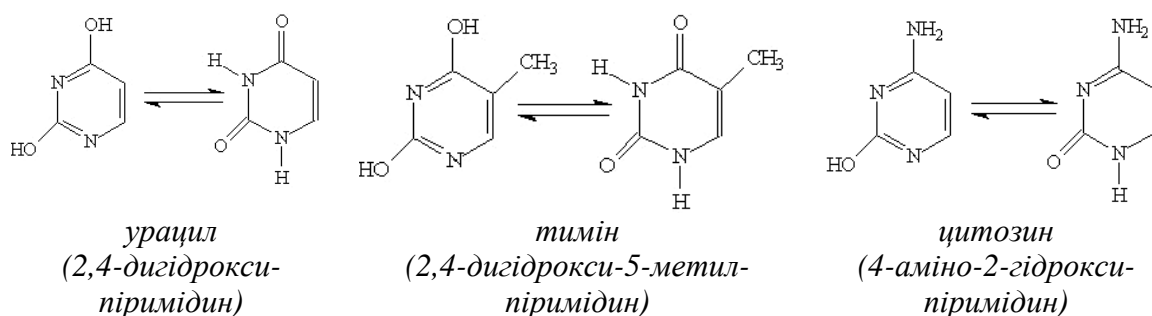
Часто нуклеофільне заміщення супроводжується розкриттям циклу та перегрупуванням. Прикладом може служити заміщення атома Хлору в молекулі 2-хлоро-4-фенілпіримідину.



В реакціях відновлення діазини ведуть себе неоднозначно. Так, наприклад, при відновленні піридазину натрієм у спирті або каталітичному гідруванні відбувається розкриття циклу, в той час як гідрування піразину за тих же умов призводить до піперазину.



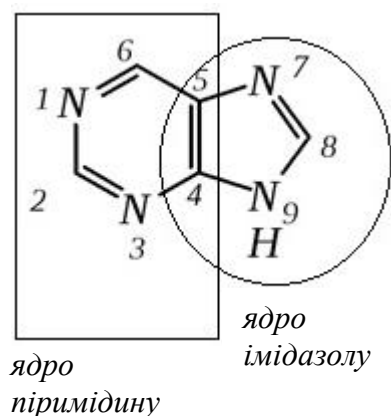
Піримідинові основи – похідні піримідину, залишки їх входять до складу нуклеїнових кислот: урацил, тимін, цитозин:



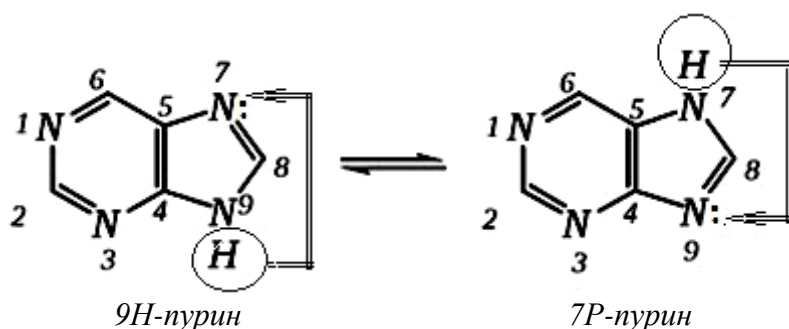
Кожна з цих основ може існувати у двох формах. У вільному стані ці основи існують в ароматичній формі, а до складу нуклеїнових кислот вони входять в NH-формі.

Конденсовані системи гетероциклів

Пурин $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ – ароматична гетероциклічна сполука, у молекулі якої сполучаються структури шестичленного (піримідинового) і п'ятичленного (імідазольного) гетероциклів.

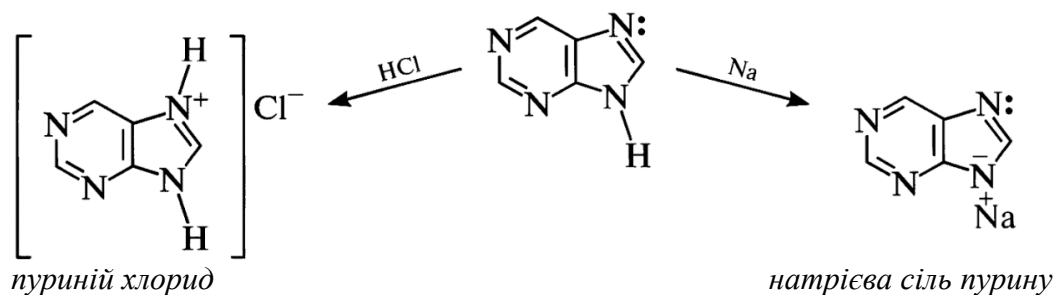


Пурин, подібно до імідазолу, існує у вигляді двох таутомерних форм – азольна таутомерія. Більш стабільною є форма з атомом Гідрогену в положенні 7:

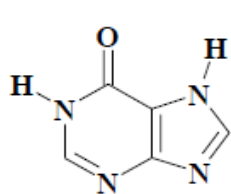


У кристалічному стані пурин існує у вигляді 7H-таутомера, проте в розчині 7H-пурин та 9H-пурин представлені приблизно в рівних кількостях.

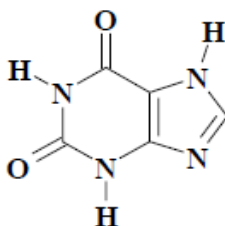
Пурин є амфотерна сполука. Слабкі основні властивості пов'язані з атомами Нітрогену шестичленного (піримідинового) циклу. Слабкі кислотні властивості обумовлені групою N-H п'ятичленного циклу. При дії алкілюючих реагентів (метилйодид, диметилсульфат) дає 9-N-алкілпохідні. Реакції заміщення біля атомів Карбону в ароматичному кільці характерні лише для заміщених пуринів.



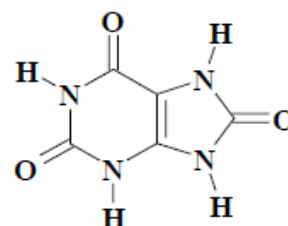
З похідних пурину найважливішими є оксопурини: гіпоксантин або 6-оксопурин, ксантин або 2,6-діоксопурин, сечова кислота або 2,6,8-триоксопурин.



гіпоксантин

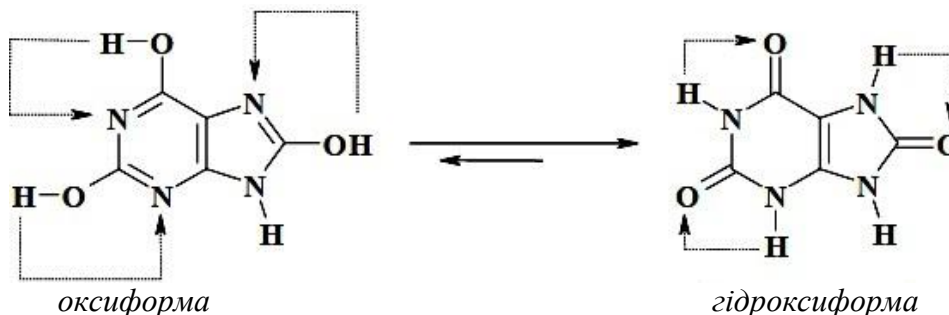


ксантин

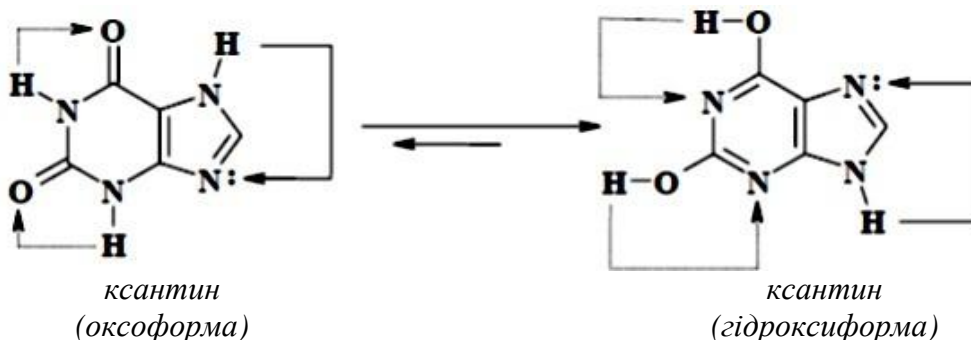


сечова кислота

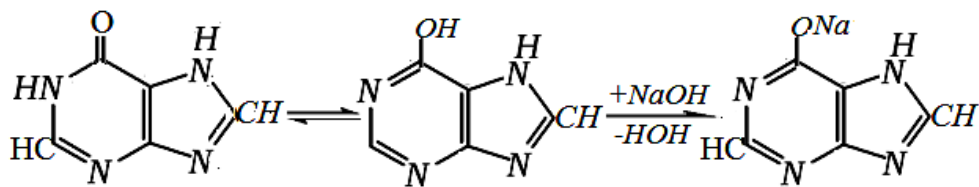
Ці сполуки є продуктами перетворення нуклеїнових кислот в організмі. Вони є таутомерними сполуками. Для сечової кислоти характерна лактим-лактамна таутомерія:



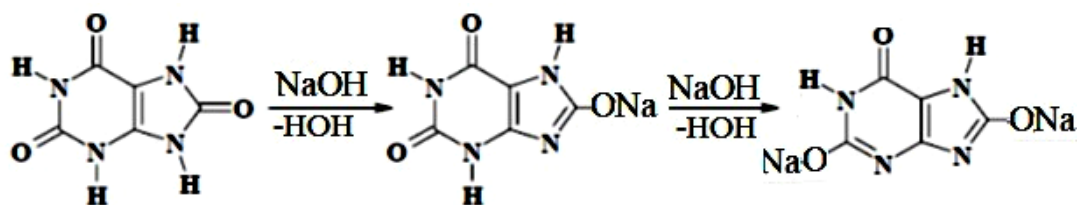
Для ксантину та гіпоксантину разом із лактим-лактамною таутомерією характерна й азольна таутомерія:



Гіпоксантин або 6-оксопурин широко розповсюджений у тваринному та рослинному світі. Його можна одержувати при гідролізі нуклеїнових кислот. У воді погано розчиняється. Має слабо виражені кислотні властивості при взаємодії з лугами, в яких він добре розчиняється:



Сечова кислота є двохосновною кислотою. З водним розчином лугів утворює кислі та середні солі:



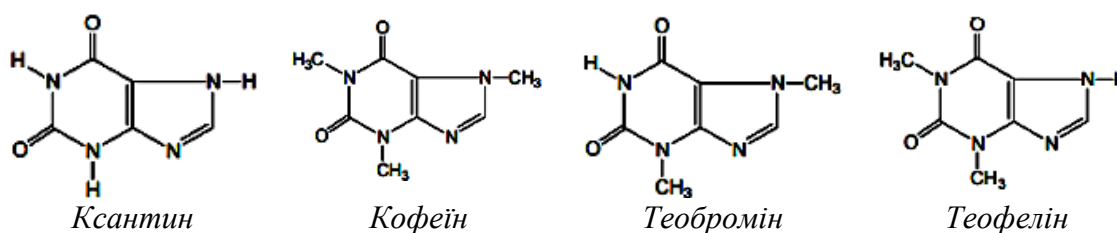
Монатрієва сіль
сечової кислоти

Динатрієва сіль
сечової кислоти

Солі сечової кислоти називаються *уратами*. Кислі урати, за виключенням солей літію, являють собою малорозчинні сполуки. Вони накопичуються у нирках у вигляді ниркового каміння при нирковокам'яній хворобі, а при подагрі відкладаються у суглобах.

Сечова кислота – кінцевий продукт обміну пуринових сполук в організмі людини. В нормальній сечі людини вона знаходиться в незначній кількості, але при певних порушеннях обміну речовин (подагра) виділення сечової кислоти різко збільшується. При сечокам'яній хворобі сечового міхура та нирок сечова кислота та урати становлять майже основну частину каменів. Синтетично сечову кислоту отримують з барбітурової кислоти або з сечовини та ціанооцтового естеру. Ксантин і гіпоксантин за хімічними властивостями аналогічні сечовій кислоті. Ксантин і гіпоксантин широко розповсюджені в рослинному та тваринному світі. Ксантин проявляє сильну діуретичну дію. Його використовують для синтезу алкалоїдів теоброміну та кофеїну. Гіпоксантин входить до складу глікозидів – інозин (рибозилгіпоксантин) і дезоксиінозин (дезоксирибозилгіпоксантин), які є компонентами нуклеотидів. Його одержують гідролізом природних сполук (нуклеїнових кислот), а також синтетичним шляхом.

Метильні похідні ксантину алкалоїди кофеїн, теобромін і теофілін є фізіологічно активними речовинами, що належать до рослинних алкалоїдів:



Ксантин

Кофеїн

Теобромін

Теофілін

Ці сполуки містяться у широковживаних напоях та продуктах харчування, а завдяки своїм фармакологічним властивостям використовуються як лікарські засоби.

Кофеїн (1,3,7-триметилксантин) – алкалоїд, що міститься в кавових зернах, листках чаю; стимулює діяльність серця, збуджує центральну нервову систему.

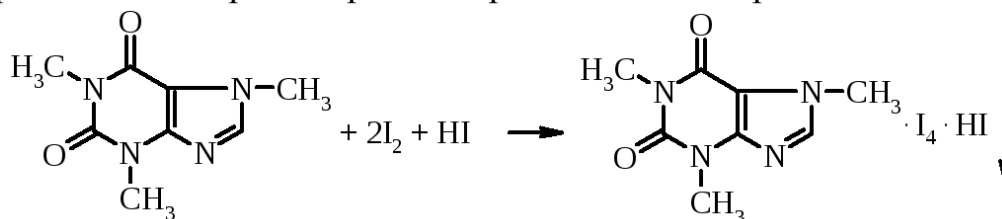
Теофілін (1,3-диметилксантин) – алкалоїд, що міститься переважно листках чаю; розширює кровоносні судини, має виражену сечогінну активність.

Теобромін (3,7-диметилксантин) – міститься в бобах какао та в невеликій кількості у чаї; розширює кровоносні судини.

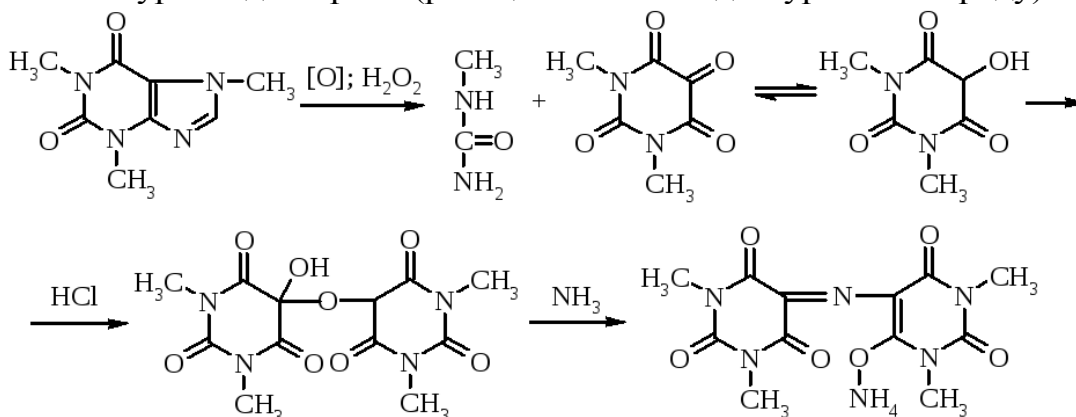
Ідентифікація кофеїну – білі шовковисті голчасті кристали або білий кристалічний порошок без запаху, гіркуватого смаку. На повітрі вивірюється, при нагріванні сублимує.

1. За фізико-хімічними константами: температура плавлення, ІЧ-спектроскопія.

2. З розчином калію йодиду йодованим у присутності НСІ розбавленої – утворюється коричневий осад (періодид $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot J_2 \cdot HI$), який розчиняється при нейтралізації розчином NaOH розбавленим.

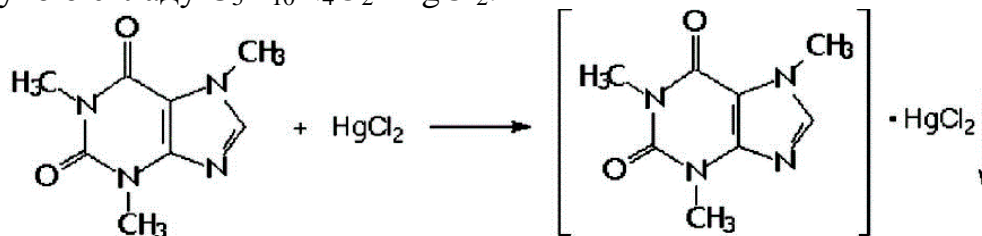


3. Мурексидна проба (реакція на алкалоїди пуринового ряду).



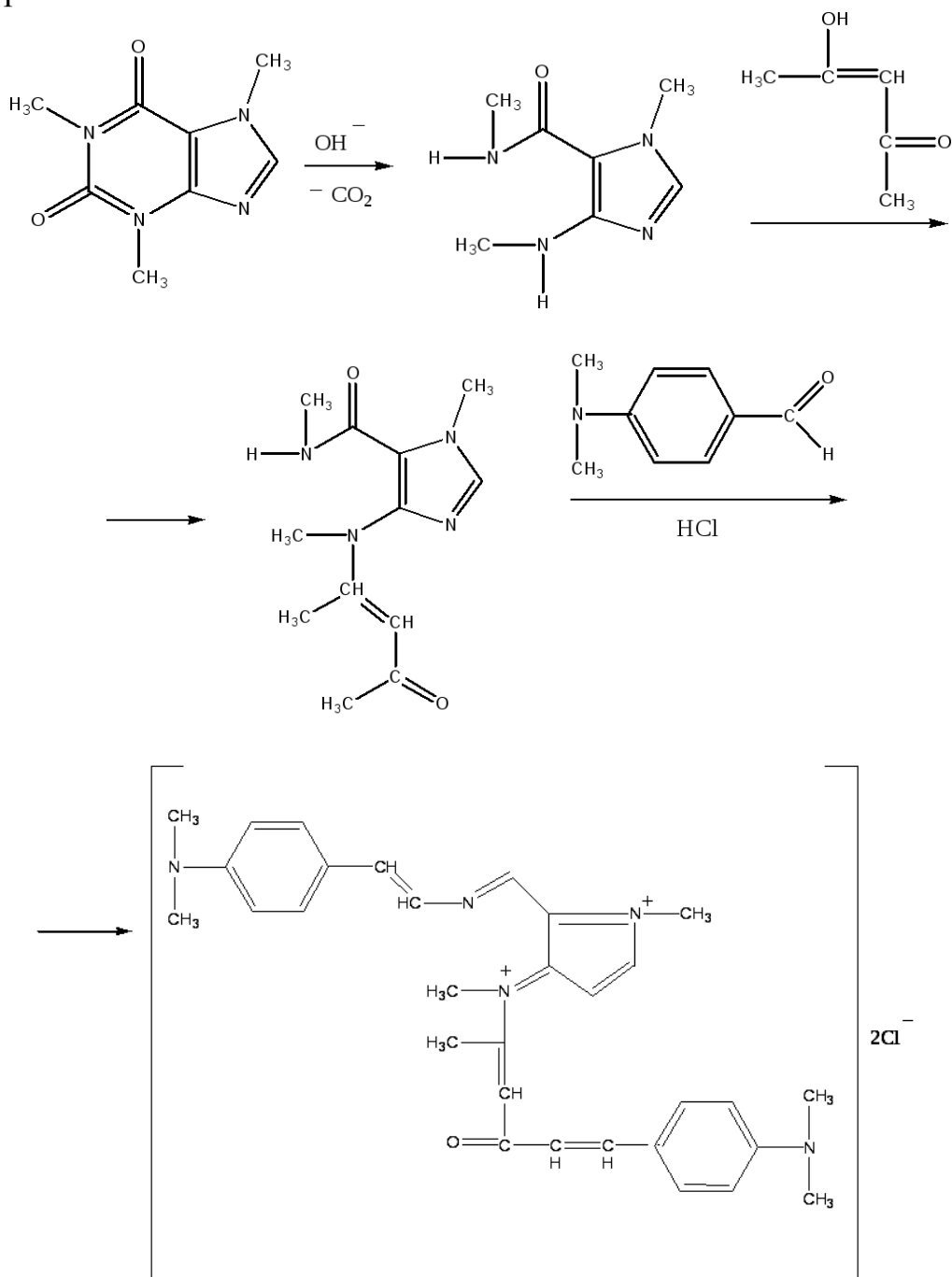
4. З розчином таніну – утворюється білий осад, розчинний в надлишку реактиву (нефармакопейна реакція).

5. З $HgCl_2$ – білий кристалічний осад, який є комплексною сполукою складу $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HgCl_2$.



6. З ацетилацетоном і диметиламінобензальдегідом. Розчин субстанції у суміші ацетилацетону і розчину NaOH розбавленим. нагрівають на водяній бані (утворюється кофеїдин), охолоджують, додають розчин диметиламінобензальдегіду і ще раз нагрівають.

Охолоджують і додають воду – з'являється інтенсивне синє забарвлення.

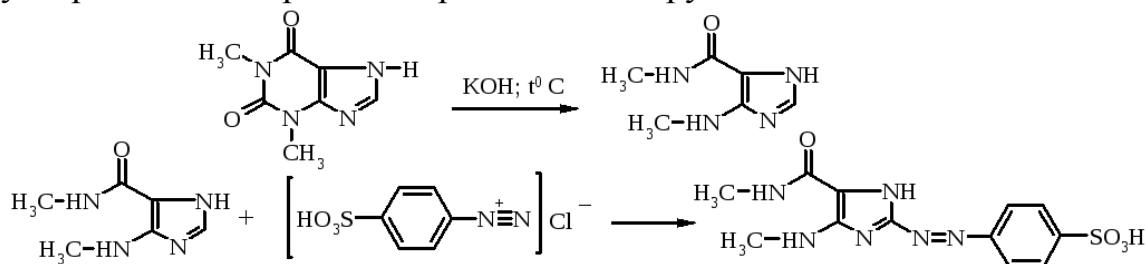


Ідентифікація теофіліну – білий кристалічний порошок без запаху. Мало розчинний в воді, спирті, ефірі, хлороформі. Легко розчинний в гарячій воді і гарячому спирті. Розчинний в кислотах і розчинах лугів.

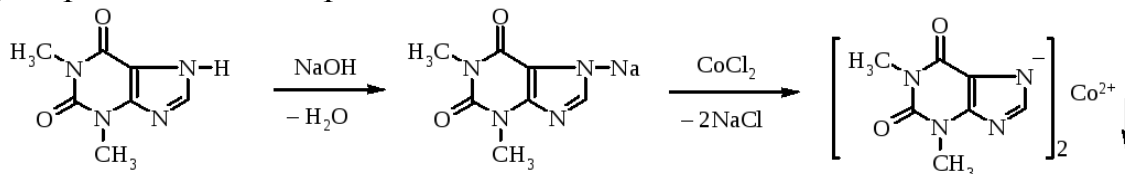
1. За фізико-хімічними константами: температура плавлення, ІЧ-спектроскопія.

2. З HgCl_2 – білий кристалічний осад.

3. У лужному середовищі розкладається до теофілідину, який ідентифікують за реакцією азосполучення з солями діазонію з утворенням азобарвника червоного кольору.



4. Реакція натрієвої солі теофіліну (одержаної при взаємодії луку з надлишком солі теофіліну) з розчином кобальту (II) хлориду – утворюється білий з рожевим відтінком осад кобальтової солі.

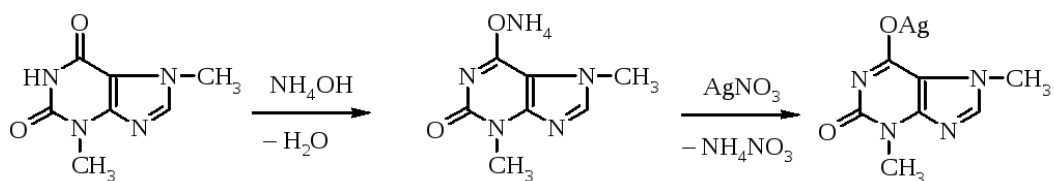


5. З 2,6-дихлорхінонхлорімідом в боратному буферному розчині (рН 8,5) утворює мероціаніновий барвник інтенсивно-блакитного кольору.

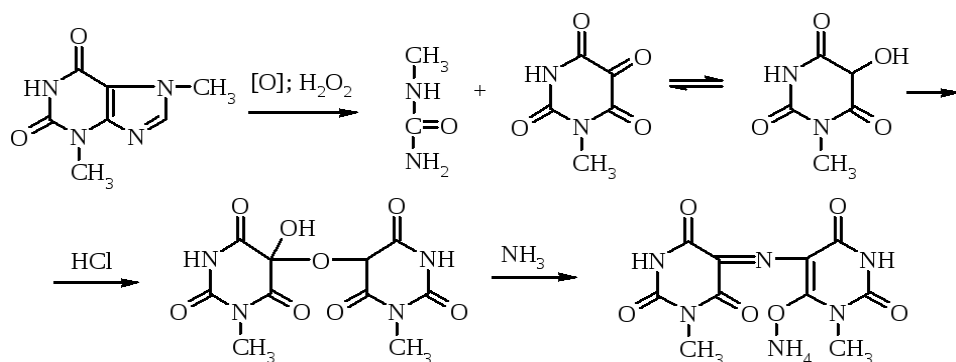
Ідентифікація теоброміну – білий кристалічний порошок, гіркий на смак. Дуже мало розчинний в воді, мало розчинний в гарячій воді, дуже мало розчинний в спирті, ефірі, хлороформі.

1. За фізико-хімічними константами: температура плавлення, ІЧ-спектроскопія.

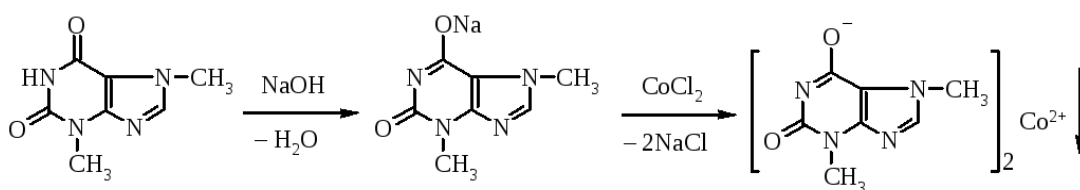
2. Розчиняють субстанцію в розчині амоніаку при нагріванні. Після охолодження додають розчин аргентум нітрату – розчин має залишитися безбарвним. Після кип'ятіння протягом декількох хвилин утворюється білий кристалічний осад.



3. Мурексидна реакція. При оксидації (взаємодії з киснем) теоброміну утворюється 3-метилалоксан і метилсечовина. У результаті мурексидної реакції утворюється амонійна сіль диметилпурпурової кислоти:



4. Реакція натрієвої солі теоброміну, отриманої при взаємодії лугу з надлишком препарату, з розчином кобальту (II) хлориду – з'являється інтенсивне фіолетове забарвлення, яке швидко зникає, і утворюється осад сірувато-блакитного кольору:



Тема 20. АЛКАЛОЇДИ

Алкалоїди (alkaloida, запозичений з арабської мови «подібний лугам» – це природні органічні, переважно лужні речовини, які містять один або декілька атомів Нітрогену в гетероциклах молекули. Алкалоїди виявляють високу фармакологічну активність і використовуються у фармації та медицині.

Німецький фармацевт карл Фрідріх Вільгельм Мейснер першим увів термін «алкалоїд» у 1818 році для опису речовин, які мали лужні властивості (звідси *алкалоїд* – «подібний до лугу», запозичений з арабської мови).

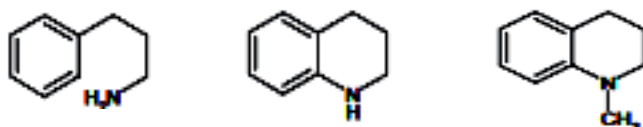
Рослини і гриби, які багаті на алкалоїди, здавна використовувалися людством для полегшення болю, стимуляції реакцій або в релігійних церемоніях, щоб досягти змін психологічного стану.

Назви алкалоїдів отримані різними способами: від родової назви рослини з додаванням суфікса *-ін* (атропін); від конкретної назви рослини, що є джерелом одержання алкалоїду (кокаїн); від їх фізіологічної активності (еметин); від першовідкривача (пелетієрин).

Речовини, які більшість хіміків і фармакологів вважають алкалоїдами, не підпадають повністю під визначення. Наприклад, пиперин і колхіцин не мають основним характером, одночасно колхіцин і такі – фенілетиламіни, як мескалін, за своєю структурою не відносяться до гетероциклів.

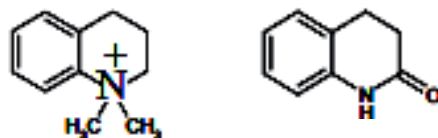
Необхідно уважно приймати визначення алкалоїдів як речовин із лужними або основними властивостями, оскільки деякі є нейтральними, особливо амід, а деякі алкалоїди мають фенольні групи, які фактично сприяють кислотності молекули.

Основні властивості



первинний амін вторинний амін третинний амін

Нейтральні властивості



четвертинний амін амід алкалоїд

Основні та кислотні властивості



фенольний алкалоїд

Класифікації алкалоїдів базуються на різних принципах. До останнього часу серед фахівців поширена хімічна модифікація класифікації О. П. Орехова, заснована на побудові вуглецево-азотного скелета.

За хімічною класифікацією виділяють основні типи алкалоїдів, що містять Нітроген за межами кільця або у складі гетероциклу:

- піролідину (стахідрин, турицин);
- піперидину (лобелін, конїїн);
- піридину (нікотин, анабазин);
- піролізидину (платифілін);
- хінолізидину (пахікарпін, лупінін);
- хіноліну (хінін);
- ізохіноліну (папаверін, ізоморфін);
- хіназоліну;
- індолу (резерпін, стрихнін);
- дигідроіндолу, або беталаїну;
- імідазолу (пілокарпін);
- акридину (рутакридон);
- пурину (кофеїн, теобромін, теофілін);
- ізопреноїдні алкалоїди, або псевдоалкалоїди;
- екзоциклічні алкалоїди, або протоалкалоїди.

Класифікація за Ореховим:

1. Ациклічні та алкалоїди з екзоциклічним нітрогеном (ефедрину гідрохлорид, сферофізину бензоат, колхамін, колхіцин).

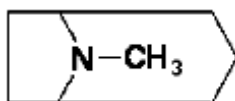
2. Похідні піролідину і піролізидину (платифіліну гідротартрат):



3. Похідні піридину і піперидину:



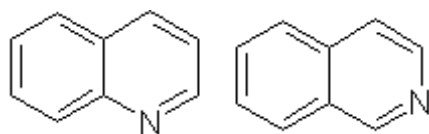
4. Конденсовані піролідин з піперидином (тропан):



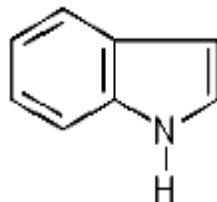
5. Похідні хінолізину (цитизин) і хінолізидину (пахікарпін гідройодид):



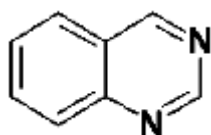
6. Похідні хіноліну (солі хініну) та ізохіноліну (папаверину гідрохлорид, опійні алкалоїди):



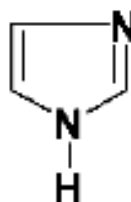
7. Похідні індолу (фізостигміну саліцилат, стрихніну нітрат, резерпін):



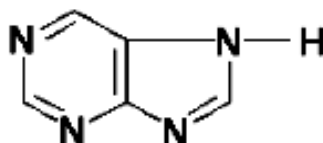
8. Похідні хіназоліну:



9. Похідні імідазолу (пілокарпіну гідрохлорид):

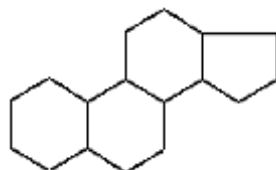


10. Похідні пурину (кофеїн, теофілін, теобромін):



11. Дитерпенові алкалоїди (аконітові, ізопреноїдні).

12. Стероїдні алкалоїди і глікоалкалоїди.



Для ідентифікації алкалоїдів використовують *загальні, групові й специфічні* реакції.

Загальні реакції проводять із загальноалкалоїдними осаджувальними і спеціальними реактивами.

Загальні осадкові реакції ґрунтуються на здатності алкалоїдів як основ давати прості або комплексні солі з різноманітними, частіше комплексними кислотами, солями важких металів та ін. Ці продукти, як правило, не розчинні у воді, тому реактиви називають осаджувальними.

Загальноалкалоїдні осаджувальні реактиви:

– реактив Драгендорфа – $\text{ViI}_3 + \text{KI} \leftrightarrow \text{K}[\text{ViI}_4]$ (за ДФУ);

– реактив Вагнера (Люголя, Бушарда) – р-н I_2 в розчині KI;

– реактив Майера – $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \leftrightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4]$;

– реактив Марме (розчин CdI_2 в KI);

– реактив Зонненштейна – фосфорно-молібденова кислота



– реактив Шейблера – фосфорно-вольфрамова кислота



– реактив Бертрана – кремній-вольфрамова кислота



– свіжоприготований 5%-ний розчин таніну;

– насичений розчин пікринової кислоти.

Ці сполуки є головними частинами *піримидинових* і *пуринових основ*, що входять до складу природних високомолекулярних речовин – нуклеїнових кислот.

ЛІТЕРАТУРА

Основна (базова):

1. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія. – Харків: Вид-во НФаУ, «Оригінал», 2008. – 778 с.
2. Зіменковський Б.С., Музиченко В.А. Біоорганічна хімія. – Львів : «Кварт», 2009. – 402 с.
3. Навчальний посібник з органічної хімії для студентів фармацевтичного факультету. За ред. Б.С. Зіменковського. – Львів: ЛНМУ, 2013. – 316 с.
4. Зіменковський Б.С., Музиченко В.А., Ніженковська І.В. Біологічна та біоорганічна хімія. Том I: – Київ: Медицина, 2014. – 398 с.

Допоміжна:

1. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія : підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
2. Збірник тестових завдань з органічної хімії / Під ред. проф. Ранського А.П. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2007. – 195 с.
3. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія : підручник. – Львів: БАК, 2009. – 996 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
Тема 1. Вступ в органічну хімію	5
ВУГЛЕВОДНІ	20
Тема 2. Насичені вуглеводні (Алкани, Парафіни).....	20
Тема 3. Етиленові вуглеводні (Алкени, Олефіни).....	29
Тема 4. Ацетиленові вуглеводні (Алкіни).....	37
Тема 5. Дієнові вуглеводні (Алкадієни)	42
Тема 6. Циклічні вуглеводні (Циклоалкани).....	48
Тема 7. Ароматичні вуглеводні (Арени)	52
ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ	66
Тема 8. Спирти (Алканолі).....	66
Тема 9. Феноли. Нафтоли.....	78
Тема 10. Альдегіди і кетони (Оксосполуки)	85
Тема 11. Карбонові кислоти та їх похідні	96
Тема 12. Жири	112
Тема 13. Оксикарбонові кислоти і оптична ізомерія	116
Тема 14. Вуглеводи. Моносахариди	125
Тема 15. Дисахариди (Біози).....	135
Тема 16. Полісахариди (Поліози).....	140
Тема 17. Азотовмісні сполуки. Аміни	146
Тема 18. Амінокислоти.....	150
Тема 19. Гетероциклічні сполуки.....	156
Тема 20. Алкалоїди	187
ЛІТЕРАТУРА	191

Свідоцтво державного комітету телебачення і радіомовлення України
Серія ДК №7733 від 08.02.2023 р.

Підписано до друку 04.09.2023. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 11,2. Наклад 100 пр.
Зам. № 228.
Редакційно-видавничий відділ закладу вищої освіти
Полтавського державного медичного університету
36011, м. Полтава, вул. Шевченка, 23