



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ**

Кафедра загальної та харчової хімії

ХІМІЧНІ ОСНОВИ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Короткий конспект лекцій

**для студентів, що навчаються за напрямом підготовки
6.051701 «Харчові технології та інженерія»,
піднапрямом «Харчова інженерія»**

**Харків
2013**

Обговорено і схвалено на засіданні
кафедри загальної та харчової хімії,

протокол № 13 від 25.03.2013 р.

Обговорено і схвалено на засіданні
науково-методичної комісії
НН Інституту харчових технологій
та бізнесу ХДУХТ,

протокол № _____ від _____ .2013 р.

Рецензент:

Канд. техн. наук, доц. Н.В. ФЕДАК

ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Хімічні основи харчових технологій» є нормативною дисципліною циклу математичної, природничо-наукової підготовки студентів, що навчаються за напрямом 6.051701 «Харчові технології та інженерія», піднапрямом «Харчова інженерія». Дисципліна є інтегрованим курсом, структурно-логічна схема якого складається з 4 окремих дисциплін. Органічна хімія — одна з них. Як й інші, вона має свою дидактичну основу, методики і технології навчання, організаційно-управлінські та контрольні функції і викладається з урахуванням сучасного рівня розвитку хімічної науки та вимог до підготовки висококваліфікованих інженерів-технологів.

Органічна хімія — фундаментальна дисципліна в хімічній освіті, яка сприяє активному формуванню професійних компетенцій, спрямованих на виконання виробничих функцій спеціалістів. Засвоєння теоретичних основ органічної хімії дозволить сформувати у студентів комплекс хімічних знань щодо структури речовин, їх перетворень і можливих сфер застосування; оволодіти навичками системного аналізу якості сировини та продуктів з метою прогнозування зміни комплексу властивостей у процесі переробки, зберігання та виробництва продуктів.

Короткі конспекти лекцій складено згідно з робочою програмою дисципліни «Хімічні основи харчових технологій. Органічна хімія», розробленою на підставі галузевого стандарту вищої освіти України відповідно до вимог освітньо-професійної програми підготовки фахівців за напрямом 6.051701 «Харчові технології та інженерія», піднапрямом «Харчова інженерія» за освітньо-кваліфікаційним рівнем «Бакалавр». Конспекти призначені для студентів, що навчаються за денною, заочною формою, у тому числі прискореною.

Короткий конспект містить 27 лекцій з 9 основних тем дисципліни, перелік основних навчально-методичних матеріалів з органічної хімії, електронних видань та інтернет-ресурсів.

Увагу студентів спрямовано на оволодіння методами синтезу, ознайомлення з фізичними і хімічними властивостями, індивідуальними особливостями представників гомологічних рядів, генетичними зв'язками між різними класами органічних сполук.

У даному навчальному виданні викладено результати впровадження у навчальний процес з дисципліни за темами науково-дослідної роботи кафедри загальної та харчової хімії 10-11-12Б (№ 0110U006621) «Удосконалення науково-методичного забезпечення хімічної підготовки фахівців для харчової індустрії шляхом використання інформаційно-комунікаційних технологій» та 19-10-11Б (№ 0109U008646) «Наукове обґрунтування та розробка технології м'ясопродуктів з використанням емульгаторів гліцеридної природи».

Модуль 1

Вуглеводні й оксигеновмісні похідні

Тема 1 ВСТУП

Лекція №1 (2 години)

1. Предмет органічної хімії.
2. Значення органічної хімії.
3. Короткі відомості з історії розвитку органічної хімії.
4. Становлення теоретичних уявлень в органічній хімії.
5. Електронна будова атому Карбону. Сигма- та пі-зв'язки.
6. Класифікація реакцій органічних сполук за напрямком та механізмом.
7. Методи виділення, очищення та ідентифікації органічних сполук.
8. Уявлення про фотометричний метод аналізу.

Ключові поняття і терміни: *органічна хімія, віталізм, хімічна будова, будова органічних сполук, гібридизація, механізм реакції, реакції органічних сполук, реакції заміщення, приєднання, елімінування, фільтрування, кристалізація, перегонка, екстракція розчинником, хроматографія, електрофорез, елементний аналіз, мас-спектрометрія, ультрафіолетова спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, дифракційні методи, фотометричний аналіз*

Предмет органічної хімії

На початку ХІХ ст. поняття «органічна хімія» використовувалося стосовно хімії сполук, з яких складаються рослинні та тваринні організми. Свого часу Берцеліус (1808 р.), Гмелін (1848 р.), Бутлеров (1861 р.), Шорлемер (1889 р.) давали визначення терміну «органічна хімія». Нині органічну хімію визначають як хімію вуглеводнів та їх похідних, до складу яких можуть входити майже всі елементи періодичної системи.

Значення органічної хімії

Органічна хімія зв'язана з іншими науками та галузями знань: біологією, біохімією, фізикою, біофізикою, генетикою, медициною, фармакологією та іншими. Органічна хімія має велике значення, як у теорії пізнання, розуміння

світу (поняття валентності, будова хімічних сполук, ізомерія, гомологія), так і в розумінні важливих технологічних процесів.

Значення органічної хімії для спеціалістів інженерів-технологів масового харчування.

Основні джерела сировини для добування органічних сполук:

Кам'яне вугілля, нафта, сланці, природні та промислові гази.

Тваринні та рослинні організми.

Короткі відомості з історії розвитку органічної хімії

Люди здавен використовували природні органічні сполуки: жири, цукор, барвники та інше. Починаючи з XVI ст. іде вивчення хімічних перетворень речовин рослинного та тваринного походження за умов нагрівання, під дією кислот, лугів та інших реагентів. Це *період описовою, пізнавальної хімії*. Хімія в цей час не володіла методами синтезу органічних сполук, що ставило її в особливі умови.

У 1675 р. Лемері розділив всі речовини на три групи за їх походженням: мінеральні, рослинні та тваринні. Це перша найпростіша класифікація. У другій половині XVIII ст. після відкриття М.В. Ломоносовим закону збереження маси речовин починається *аналітичний період* розвитку хімії. Для більшості сполук, які досліджували, визначили якісний та кількісний склад. Було помічено, що багато речовин у природі містять Карбон (вуглець) і на відміну від мінеральних незвичайно ведуть себе в умовах нагрівання. На цій підставі речовини рослинного та тваринного походження об'єднали під загальною назвою — органічні, а мінеральні почали називати неорганічними.

Вперше термін «органічна хімія» використав шведський вчений Я. Берцеліус у 1808 р. (органічні речовини — це ті, які одержані із організмів тварин та рослин). Він, як і його сучасники, вважав, що органічні речовини можуть бути одержані тільки в живому організмі за участю «життєвої сили». У XVIII — першій чверті XIX ст. існувала думка, що хімія живої природи принципово відмінна від хімії неживої природи і що живі організми синтезують речовину під впливом особливої життєвої сили, без якої їх створити неможливо. Подібне уявлення про участь «душі» або «сили» у явищах життєдіяльності, у тому числі й у синтезі органічних сполук, отримало назву *віталізму* (від латинського *vitalis* — життєвий).

Розвиток знань та накопичення нових фактів доводили нездатність теорії «життєвої сили» — віталізму і ще за життя Берцеліуса успіхи органічної хімії завдають нищівного удару віталістичним уявленням і сприяють утвердженню матеріалістичних принципів у науці. Із цього приводу німецький вчений Карл Велер писав йому, видатному ученому того часу, своєму вчителю, засновнику віталістичної теорії: «Повинен сказати, що я можу добути сечовину, не маючи для цього потреби ні в нирці, ні в живому організмі взагалі». Досліди Велера поклали початок органічному синтезу:

- синтез щавлевої кислоти (Велер, 1824 р.);
- синтез сечовини (Велер, 1828 р.);
- синтез оцтової кислоти (Кольбе, Німеччина, 1845 р.);
- одержання жиру синтетичним методом (М. Бергло, Франція, 1854 р.);
- синтез цукристої сполуки (О.М. Бутлеров, 1861 р.).

Ці синтези довели, що органічні сполуки можливо добувати штучно, за відсутності «життєвої сили» і поза живої природи. Теорію віталізму було спростовано.

Особливості органічних сполук (численність, особливості будови, велике практичне значення тощо).

Розвиток теоретичних уявлень в органічній хімії

Теорія радикалів (20-30 рр. XIX ст. — Гей-Люсак, Велер, Лібіх).

Теорія типів (40-50 рр. XIX ст. — Жерар, Дюма, Кекуле).

Теорія хімічної будови органічних сполук О.М. Бутлерова (1861 р.) та її значення. Структурні формули, гомологія, ізомерія.

Розвиток теорії хімічної будови, стереохімічна гіпотеза Вант-Гофа та Ле-Беля. Гіпотеза О.М. Бутлерова (1862 р.) про тетраедричну будову атому Карбону.

Сучасний стан теорії хімічної будови

Типи хімічних зв'язків. Квантово-механічні уявлення про природу ковалентного зв'язку. Електронна будова атому Карбону. Поняття про гібридизацію. sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридизація електронів атому Карбону. Електронна будова простих, подвійних та потрійних карбон-карбонівих зв'язків, сигма- та пі-зв'язки (σ - та π -).

Класифікація органічних сполук

В основу класифікації положено уявлення про будову карбонového ланцюгу молекули. Визначення поняття функціональна група.

Класифікація реакцій органічних сполук за механізмом: радикальні (R) та іонні (N, E); за напрямком та результатом реакції:

заміщення — S (*substitution*);

приєднання — A (*addition*);

відщеплення, елімінування — E (*elimination*).

Методи виділення, очищення та ідентифікації органічних сполук

Методи розділення й очищення речовин

Фільтрування і кристалізація, перегонка, екстракція розчинником, хроматографія (на папері, тонкошарова, колончаста, газова), електрофорез.

Методи ідентифікації

Елементний аналіз, мас-спектрометрія, ультрафіолетова спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, дифракційні методи.

Уявлення про фотометричний аналіз

Фотометричний аналіз (фотометрія) — це сукупність методів якісного та кількісного аналізу, які базуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Фотометричний аналіз ґрунтується на вимірі поглинання (абсорбції) світла речовиною у розчині. В основі світлопоглинання лежить закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Поглинання світла речовиною (D) прямо пропорційно концентрації речовини в розчині.

Значення фізичних методів дослідження органічних сполук.

Література: [1] с. 3-20.

Далі всі розділи і теми курсу розглядаються за наступним планом:

Загальна характеристика ряду (класу) сполук.

Будова, ізомерія, номенклатура.

Поширення у природі та способи добування.

Фізичні властивості.

Хімічні властивості.

Окремі представники, похідні, їх значення і використання.

Тема 2 ВУГЛЕВОДНІ

2.1 АЛКАНИ — НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Лекція № 2 (2 години)

1. Загальна характеристика гомологічного ряду алканів
2. Будова, ізомерія та номенклатура алканів
3. Природні джерела та способи добування алканів
4. Фізичні властивості алканів
5. Хімічні властивості алканів
6. Окремі представники

Ключові поняття і терміни: *вуглеводні, алкани, насичені вуглеводні, σ -зв'язки, гомологія, гомологічний ряд, ізомерія, будова, структурна формула, номенклатура, радикал, синтез Вюрца, гідрування, радикальний ланцюговий механізм, реакції заміщення, окиснення, нітрування, сульфування, сульфохлорування, сульфонати, синтетичні миючі засоби, крекінг, піроліз*

Загальна характеристика гомологічного ряду алканів

Алканами або насиченими вуглеводнями називаються сполуки, які складаються з атомів Карбону та Гідрогену, сполучених між собою σ -зв'язками.

Алкани утворюють гомологічний ряд сполук, що відповідають загальній формулі C_nH_{2n+2} .

Будова, ізомерія та номенклатура алканів

Будова. Структурні формули. Первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми Карбону.

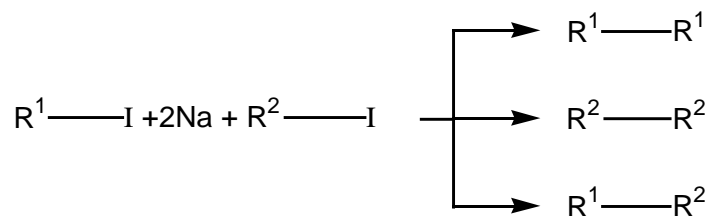
Раціональна, тривіальна та систематична — міжнародна номенклатура ІЮПАК. Уявлення про радикали — структура та назва радикалів для перших чотирьох членів гомологічного ряду.

Природні джерела, способи добування алканів

Нафта, її переробка. Природні та супутні гази як сировина для одержання синтетичних матеріалів.

Алкани можна добути із солей карбонових кислот, гідруванням ненасичених вуглеводнів, відновленням галогенопохідних.

Найважливішим синтетичним методом одержання алканів є синтез Вюрца (1855р.) — взаємодія галогеналкілів з металічним натрієм.



Фізичні властивості алканів

Закономірності зміни фізичних властивостей в гомологічному ряду і в залежності від структури ізомерів.

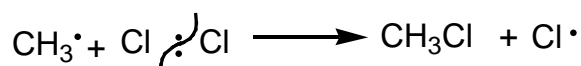
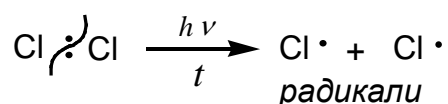
Хімічні властивості алканів

Інертність у хімічному відношенні — за звичайних температур не окиснюються, не взаємодіють із концентрованою сульфатною кислотою та деякими іншими реагентами. Якісна реакція — алкани не знебарвлюють бромну воду та розчин калій перманганату.

В особливих умовах (як правило, жорстких) алкани вступають у реакції заміщення, окиснюються, за високих температур без доступу повітря відбувається крекінг і піроліз.

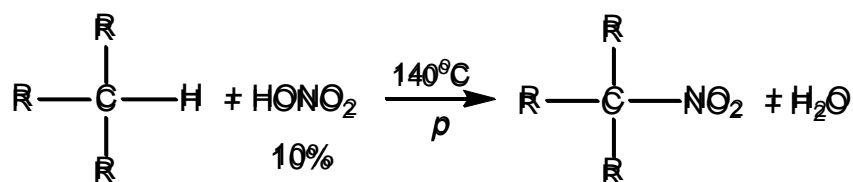
Реакції заміщення

Відбуваються за радикальним механізмом S_R . Наприклад, реакція хлорування метану:



За таким же механізмом відбуваються реакції нітрування, сульфування та сульдохлорування.

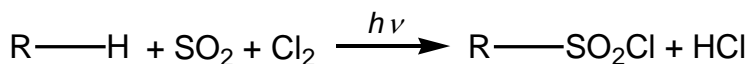
Нітрування — реакція Коновалова, 1889 р.:



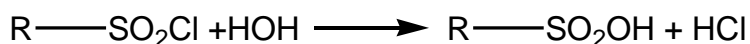
Сульфування — при взаємодії з димлячою сульфатною кислотою:



Сульфохлорування — дія на алкани сумішшю сірчистого газу та хлору:



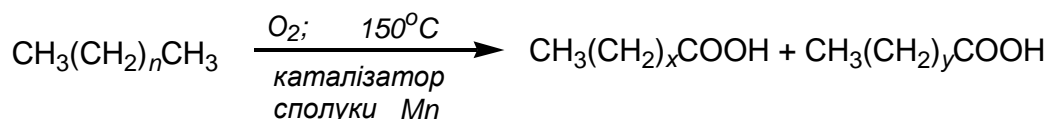
Сульфохлориди можна розглядати як хлорангідриди сульфоокислоти, тому вони легко гідролізуються до сульфоокислот $\text{R—SO}_2\text{OH}$ ($\text{R—SO}_3\text{H}$).



Натрієві солі цих кислот називаються сульфонатами. Практичне значення мають сульфонати з числом атомів Карбону $\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$ вони входять до складу синтетичних миючих засобів.

Окиснення алканів

За звичайних умов алкани стійкі до дії окисників, а в умовах нагрівання окиснюються з розривом карбонового ланцюгу і утворенням переважно кислот. Розроблено метод окиснення вищих насичених вуглеводнів у м'яких умовах киснем повітря з метою добування вищих жирних кислот для миловаріння. Одержують суміш кислот. Реакція відбувається з розривом карбонового ланцюгу (реакція Намьоткіна):



Бурне окиснення — горіння. Підпалені на повітрі, вуглеводні горять, перетворюючись на CO_2 і H_2O із виділенням великої кількості тепла. Реакція широко застосовується в енергетичних, а не в хімічних цілях. Таке згоряння палива відбувається у двигунах всіх типів.

Крекінг, піроліз

Нагрівання вуглеводнів до високих температур (300°C - 700°C , 1000°C) без доступу повітря призводить до їх розкладу з розривом карбонових ланцюгів і утворенням значно простіших насичених та ненасичених вуглеводнів. У цьому випадку відбувається гомологічний розрив зв'язків C-H і C-C. Може відбуватися також дегідрування, ізомеризація та циклізація, ароматизація (перетворення на ароматичні вуглеводні).

Окремі представники, їх значення та використання

Метан, етан, бутан.

Використання насичених вуглеводнів в органічному синтезі. Вуглеводні, як моторне паливо.

Література: [1] с. 21-33.

2.2 АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ТЕРПЕНИ

Лекція №3 (2 години)

1. Будова, ізомерія і номенклатура аліциклічних вуглеводнів
2. Природні джерела і способи добування аліциклічних вуглеводнів
3. Особливості будови і хімічних властивостей сполук з малими і великими циклами. Теорія напруги малих циклів (теорія А. Байєра)
4. Уявлення про конформацію
5. Хімічні властивості циклоалканів
6. Уявлення про циклоалкени, циклоалкадієни і терпени

Ключові поняття і терміни: *вуглеводні, циклоалкани, напруженість циклів (теорія А. Байєра), поняття про конформацію циклогексану, ненасичені циклічні вуглеводні, терпени, лімонен, ментол, камфора*

Будова, ізомерія і номенклатура аліциклічних вуглеводнів

Аліциклічні вуглеводні, або аліцикли, або циклоалкани — вуглеводні циклічної будови, молекули яких містять замкнені цикли (кільця) з атомів Карбону, сполучених між собою ординарними зв'язками. Молекули циклоалканів містять на два атоми Гідрогену менше, ніж відповідні алкани (за рахунок їх відщеплення замикається карбонове кільце). Тому загальна формула циклопарафінів C_nH_{2n} , де мінімальне значення n дорівнює 3.

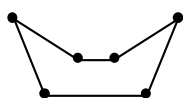
Природні джерела і способи добування аліциклічних вуглеводнів

Природні джерела. Методи синтезу: метод одержання із дигалогенопохідних алканів, гідрування ароматичних вуглеводнів, декарбоксилування солей двоосновних кислот.

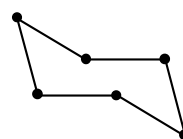
Особливості будови та хімічні властивості сполук із малими та великими циклами. Напруженість циклів (теорія А. Байєра)

Уявлення про конформацію

Конформація циклогексану: крісла та ванни. Атоми Карбону в циклогексані можуть розміщуватися в різних площинах у просторі і не змінюють валентних кутів атому Карбону:



Форма «ванни» (C)

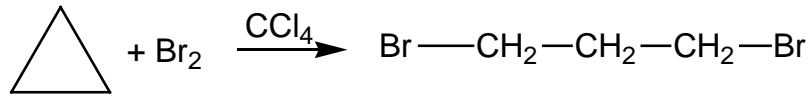


Форма «крісла» (Z)

Енергетично вигідною є форма Z «крісла».

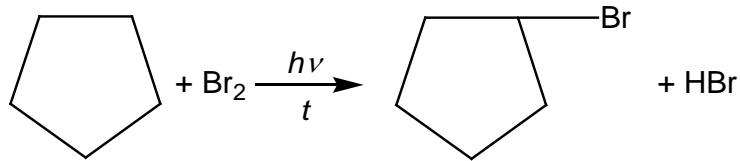
Хімічні властивості аlicиклічних вуглеводнів

Малі цикли — 3- та 4-членні у хімічних реакціях більш реакційно здатні і для них характерні реакції приєднання за рахунок розриву циклу (реакції з воднем, галогенами, галогеноводнями). Вуглеводні з 5-ти та 6-ти членними циклами більш стійкі, для них характерні реакції заміщення.



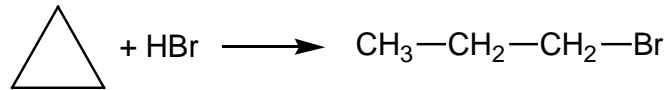
Циклопропан

1,3-дибромпропан



Циклопентан

Бромциклопентан



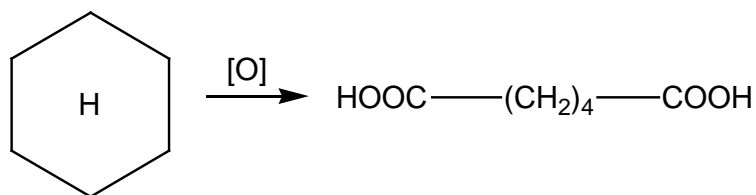
Циклопропан

1-бромпропан



Галогеноводні з багаточленними циклами не реагують.

Циклоалкани стійкі до дії окисників. Але за підвищених температур, в умовах дії сильних окисників відбувається розрив циклу і утворюються двохосновні карбонові кислоти з такою ж кількістю атомів Карбону.



Циклогексан

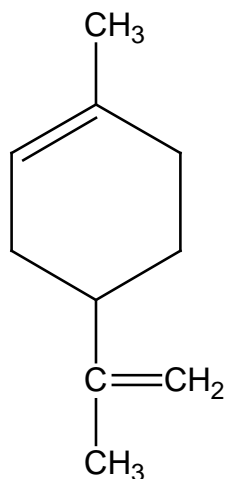
Адипінова кислота

Уявлення про циклоалкени, циклоалкадієни і терпени

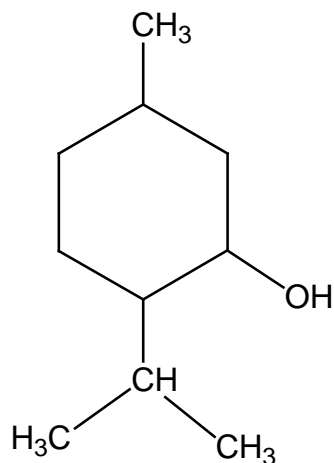
До похідних аlicиклічних вуглеводнів, широко розповсюджених у природі, відносяться терпени. Вони складають значну частину рослинних речовин, що входять в ефірні олії. Ефірні олії — рідини, що мають специфічний запах, нерозчинні у воді, але леткі з водяною парою.

На відміну від жирів, ефірні олії не є похідними гліцерину, вони легко летять і не залишають жирних плям на папері. До ефірних олій відносяться: м'ятна, укріпна, лимонна, гвоздична, трояндова та інші олії; скипидар — соснова ефірна олія. Їм притаманний специфічний запах, вони широко використовуються в парфумерній і харчовій промисловості. Важливою складовою частиною ефірних олій є терпени.

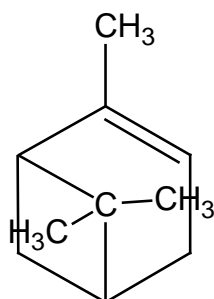
Представниками терпенів є: лімонен, ментол, альфа-пінен, камфора:



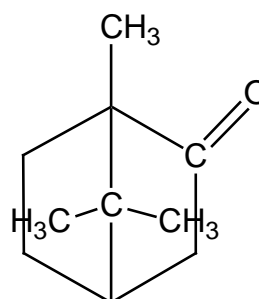
Лімонен



Ментол



α -пінен



Камфора

Література: [1] с. 34-45.

2.3 АЛКЕНИ

Лекція № 4 (2 години)

1. Загальна характеристика гомологічного ряду алкенів
2. Будова, ізомерія, номенклатура алкенів
3. Способи добування алкенів
4. Фізичні та хімічні властивості алкенів
5. Окремі представники

Ключові поняття і терміни: *алкени (олефіни), просторова цис-транс-ізомерія, реакції елімінування, правило Зайцева, π -зв'язок, реакції електрофільного приєднання, правило В.В. Марковникова, взаємний вплив атомів у молекулах, індукційний ефект, реакції окиснення, реакція Вагнера, реакції озонування, високомолекулярні сполуки, лінійна та ступінчаста полімеризація, радикальна та іонна полімеризація, етилен, пропілен, поліетилен, поліпропілен.*

Загальна характеристика гомологічного ряду алкенів

Алкени (етиленові вуглеводні або олефіни) мають на два атоми Гідрогену менше, ніж алкани, і завдяки цьому називаються ненасиченими. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою сполук $C_n H_{2n}$.

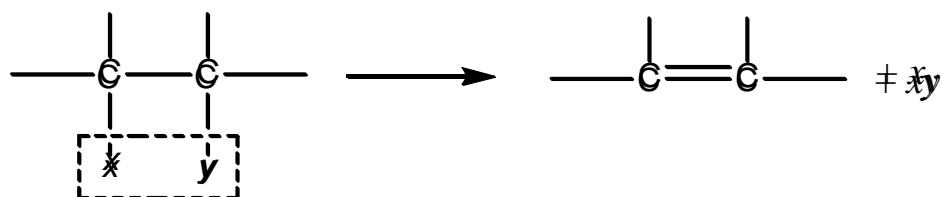
Будова, ізомерія, номенклатура алкенів

Ізомерія алкенів обумовлена будовою карбонового ланцюгу та положенням у ньому подвійного зв'язку. Просторова — *цис-транс*-ізомерія. Номенклатура. Ненасичені радикали.

Способи добування алкенів

Основний промисловий спосіб добування — крекінг та піроліз алкенів.

Методи синтезу, як правило, основані на реакції відщеплення (елімінування) атомів або груп від сусідніх атомів Карбону:



У такий спосіб алкени можна одержати гідратацією спиртів, дегідрогалогенуванням галогенопохідних алканів із віцинальних дігалогенопохідних та ін.

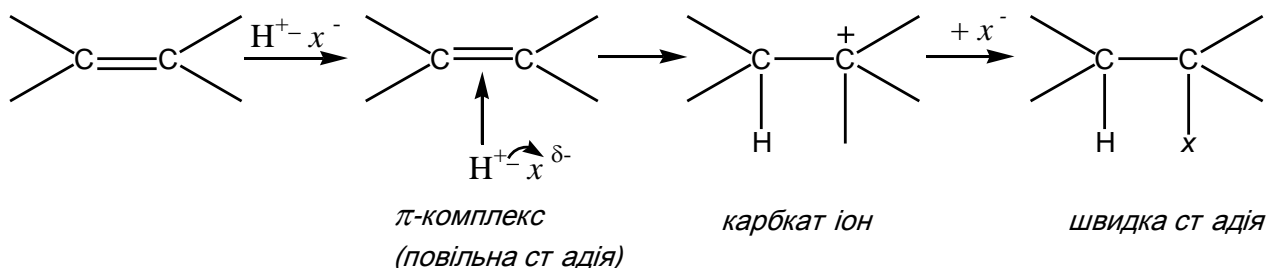
Правило Зайцева — відщеплення атому Гідрогену відбувається від того з двох атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком, який є найменш гідрогенізованим.

Фізичні та хімічні властивості алкенів

Хімічні властивості алкенів зумовлені наявністю в їх молекулах подвійного зв'язку та легкістю розриву π -зв'язку.

Реакції приєднання

Реакції електрофільного приєднання A_E та їх механізм:



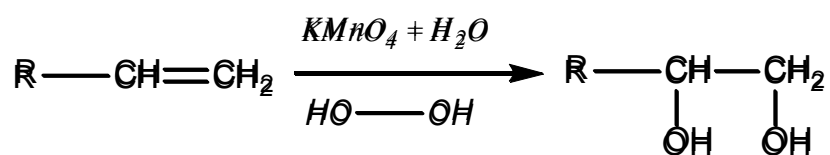
За таким механізмом приєднується: водень, галогени, галогеноводні, вода, кислоти та тощо.

Правило В.В. Марковникова — приєднання атому Гідрогену відбувається до того з двох атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком, який є найбільш гідрогенізованим.

Взаємний вплив атомів у молекулах. Індукційний ефект.

Реакції окиснення

Алкени легко окиснюються за звичайних умов киснем повітря та окисниками. Наприклад, алкени знебарвлюють водний розчин $KMnO_4$ (реакція Вагнера) — це якісна реакція на алкени:



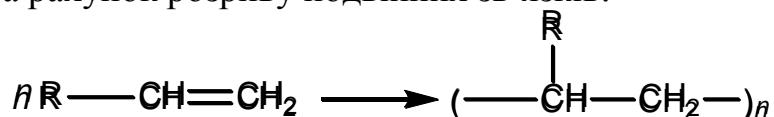
Сильні окисники окиснюють алкени до кислот, відбувається розрив подвійного зв'язку. Реакція їх горіння перебігає з утворенням кінцевих продуктів — води та вуглекислого газу (карбон (IV) оксиду).

Реакція озонування

Як специфічний окисник використовують озон. Продукти гідролізу озонідів дозволяють встановити розташування подвійного зв'язку у вихідному алкені.

Полімеризація алкенів

Важлива реакція, яка перебігає з утворенням цінних полімерних матеріалів. Відбувається за рахунок розриву подвійних зв'язків:



Мономер

Полімер (n — від 10 до кількох тисяч)

Лінійна та ступінчаста полімеризація. Радикальна та іонна полімеризація.

Окремі представники

Етилен, пропілен, бутилен, їх промислові джерела та шляхи їх хімічної переробки. Поліетилен, поліпропілен, їх значення.

Література: [1] с. 46-53.

2.4 АЛКІНИ. АЛКАДІЄНИ

Лекції № 5, 6 (4 години)

Лекція № 5 Алкадієни

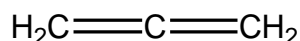
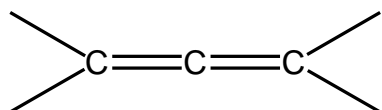
1. Алкадієни. Будова, ізомерія, номенклатура
2. Способи добування
3. Хімічні властивості спряжених дієнів
4. Уявлення про каучуки

Ключові поняття і терміни: алкадієни, кумульовані, спряжені та ізольовані дієни, π -спряження, ефект спряження, електрофільне приєднання до спряженої системи, дивініл, ізопрен, натуральні та синтетичні каучуки, полімеризація та сополімеризація

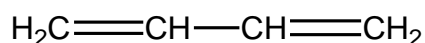
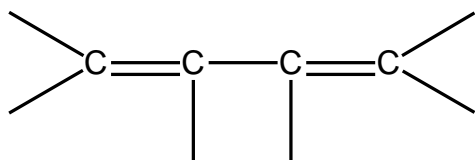
Алкадієни. Будова, ізомерія, номенклатура

Загальна характеристика гомологічного ряду алкадієнів. Із назви класу видно, що молекула дієну повинна мати два подвійних зв'язки. Тому загальна формула сполук гомологічного ряду дієнових вуглеводнів буде C_nH_{2n-2} .

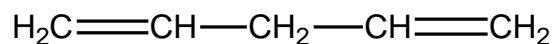
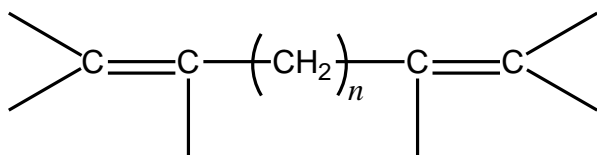
За взаємним розташуванням подвійних зв'язки та хімічними властивостями дієни поділяються на три групи: кумульовані, спряжені та ізольовані дієни:



Пропадієн або ален



1,3-бутадієн або дивініл



1,4-пентадієн

За міжнародною номенклатурою обидва подвійні зв'язки повинні входити в головний ланцюг і положення подвійних зв'язки визначають номерами тих карбонових атомів, від яких починаються ці подвійні зв'язки. У кінці назви додається суфікс «дієн».

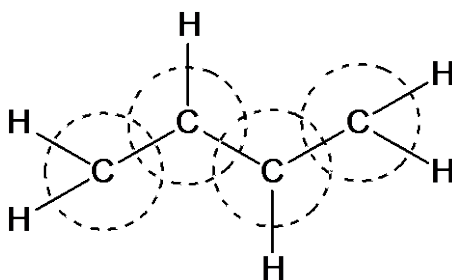
Способи добування

У природі дієнові вуглеводні не зустрічаються, тому їх одержують синтетично, використовуючи загальні методи встановлення подвійних зв'язків, тобто методи відщеплення.

Хімічні властивості спряжених дієнів

Хімічні властивості зумовлюються наявністю подвійних зв'язків — характерні реакції приєднання.

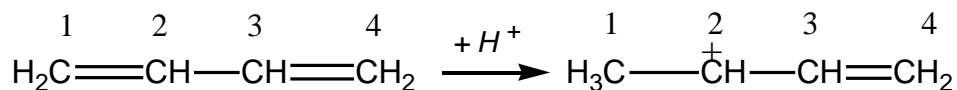
Дієни з кумульованими та ізольованими подвійними зв'язками мають властивості, близькі до властивостей олефінів. Важливою особливістю сполук із спряженими зв'язками є їх значно вища реакційна здатність, порівняно зі сполуками, що мають ізольовані зв'язки. Крім того, вони здатні вступати в реакції приєднання таким чином, що приєднання відбувається до першого та четвертого атомів Карбону, а між другим та третім атомами Карбону встановлюється подвійний зв'язок. Особливості такого незвичайного приєднання пояснюються сучасними електронними уявленнями. Усі атоми молекули бутадієну розташовані в одній площині і всі валентні кути дорівнюють 120° . π -зв'язки розміщені в площині, перпендикулярній тій, в якій знаходяться всі атоми молекули. Таке розміщення π -зв'язку передбачає перекриття p -орбіталей не тільки між першим та другим, третім та четвертим атомами Карбону, але частково між другим та третім атомами.



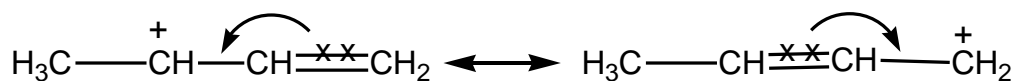
Така взаємодія двох сусідніх π -зв'язків називається спряженням ($\pi\pi$ -спряженням), а його прояв — ефектом спряження.

У молекулі утворюється єдина, спільна для усієї молекули π -електронна хмара з найбільшою електронною густиною між 1-2 та 3-4 атомами.

Механізм реакції приєднання до спряженої системи. На прикладі взаємодії бутадієну і хлористого водню розглянемо механізм реакції приєднання до спряженої системи атомів чи груп. Процес перебігає за електрофільним механізмом і починається з приєднання протону за рахунок π -електронів подвійного зв'язку згідно з правилом Марковникова (перша стадія):

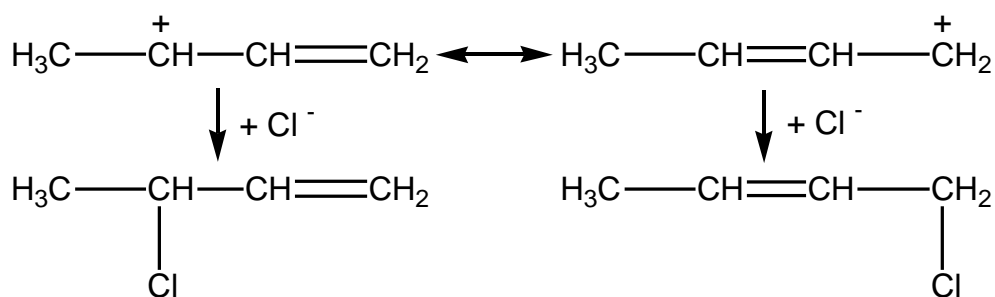


Карбокатион, що утворився, містить позитивно заряджений атом Карбону $\overset{2}{\text{C}}$, який знаходиться поряд із подвійним зв'язком з його рухливими π -електронами. Тому відбуваються такі зміщення електронної густини:



Явище мезомерії

Таким чином, для атомів Карбону 2 і 4 характерний дефіцит електронів і іон хлору може атакувати будь-який із них (друга стадія):



1,2-приєднання

1,4-приєднання

Аналогічно перебігають реакції приєднання інших галогеноводнів, галогенів, водню.

Уявлення про каучуки

Окремі представники, їх значення і використання. Дивініл (1,4-бутадієн), ізопрен (2-метил-1,3-бутадієн).

Поняття про високомолекулярні сполуки, натуральні та синтетичні каучуки. Роботи С.В. Лебедева. Реакції полімеризації та сополімеризації дієнів зі спряженими зв'язками.

Література: [1] с. 46-52.

Лекція № 6 Алкіни

1. Загальна характеристика гомологічного ряду алкінів
2. Будова, ізомерія, номенклатура алкінів
3. Фізичні та хімічні властивості алкінів

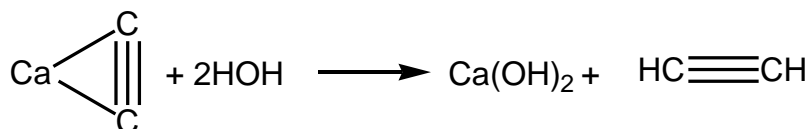
Ключові поняття і терміни: *ацетиленові вуглеводні, алкіни, реакції електрофільного приєднання, рπ-спряження, гідратація (реакція Кучерова), реакція А.Е. Фаворського, ацетиленіди, вінілацетилен, циклооктатетраєн, купрен*

Загальна характеристика гомологічного ряду алкінів

Ацетиленові вуглеводні — вуглеводні з потрійним зв'язком. Загальна формула сполук ряду C_nH_{2n-2} .

Будова ізомерія, номенклатура алкінів

Способи добування алкінів. Ацетилен, його одержання з карбіду кальцію:



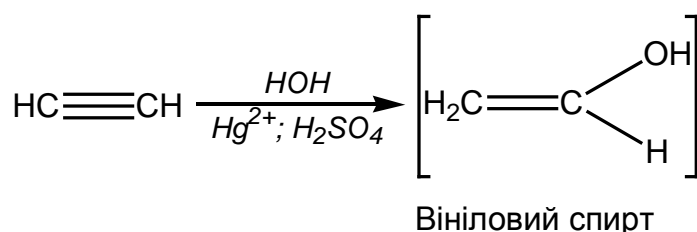
Фізичні та хімічні властивості алкінів

Реакції приєднання

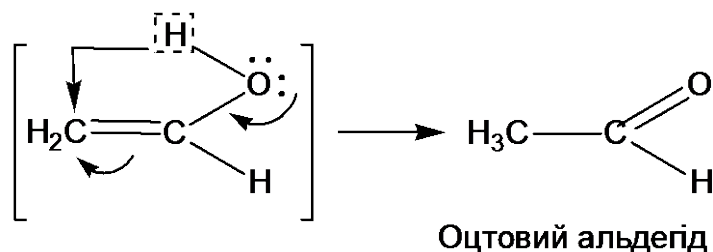
Реакції електрофільного приєднання A_E : водню, галогенів, галогеноводнів, води (реакція Кучерова), спиртів (реакція А.Е. Фаворського). Для алкінів реакції приєднання перебігають у дві стадії.

Приєднання води. Гідратація. (реакція М.Г. Кучерова, 1881 р.).

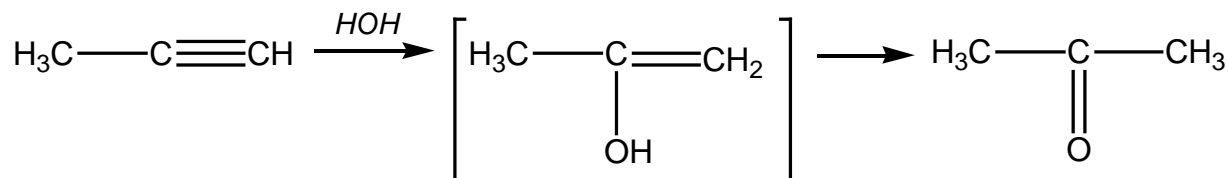
Вода приєднується до ацетиленових вуглеводнів у присутності різних каталізаторів, але найлегше — у присутності солей Меркурію(II) (ртуті): HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. У цьому випадку з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, а з гомологів ацетилену — кетони.



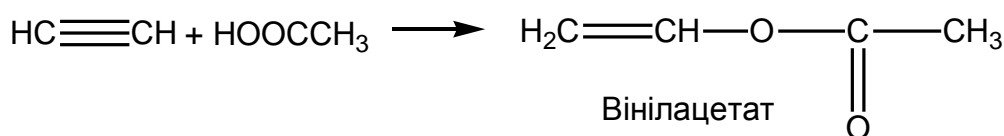
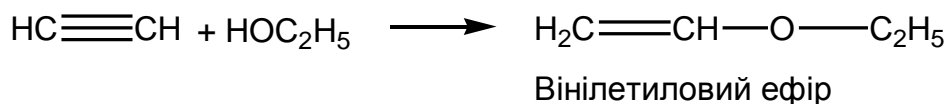
Як правило, сполуки, які містять гідроксигрупу біля атому Карбону з подвійним зв'язком (еноли), у вільному стані не існують (правило Ельтекова). У вінілового спирту взаємодіють p -електрони Оксигену і π -електрони подвійного зв'язку ($p\pi$ -спряження):



Для гомологів ацетилену:



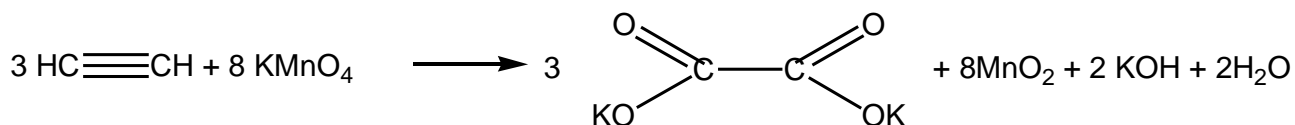
Аналогічно приєднанню води до ацетилену можуть приєднуватись спирти і кислоти (А.Е. Фаворський, 1887 р.). Так утворюються етери і естери (прості та складні ефіри) вінілового спирту:



Реакція знебарвлення бромної води — якісна реакція на потрійний зв'язок.

Реакції окиснення

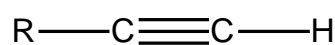
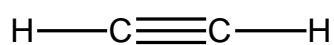
Окиснення алкінів відбувається дуже легко. Водний розчин калій перманганату KMnO_4 знебарвлюється під час пропускання крізь нього ацетилену:



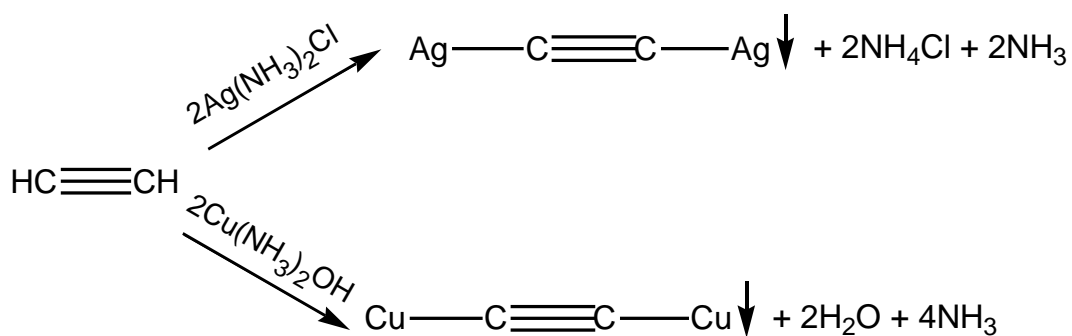
Цю реакцію теж використовують як якісну реакцію на потрійний зв'язок. Ацетилен на повітрі горить кіптявим полум'ям.

Специфічні реакції

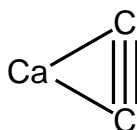
Кислотний характер алкінів, які мають потрійний зв'язок на початку карбонового ланцюгу:



Утворення металічних похідних — ацетиленідів:



Ацетиленідом є також карбід кальцію



Реакції полімеризації

Полімеризація ацетилену: утворення вінілацетилену, бензолу, циклооктатетраєну, купрену.

Окремі представники, їх значення та використання

Промислове застосування ацетилену: добування оцтового альдегіду, синтетичного каучуку, штучної шкіри тощо. Використання ацетилену для різання і зварювання металів.

Література: [1] с. 54-62.

2.5 АРЕНИ

Лекції №7, №8 (4 години)

Лекція №7 Ароматичні вуглеводні ряду бензолу

1. Загальна характеристика класу ароматичних вуглеводнів, їх класифікація
2. Одноядерні ароматичні вуглеводні ряду бензолу
3. Природні джерела та способи добування аренив
4. Фізичні та хімічні властивості аренив

Ключові поняття і терміни: *арени (ароматичні вуглеводні), одноядерні та багатоядерні арени, орто-, мета-, пара-ізомери, синтез Вюрца-Фіттіга, реакція Фріделя-Крафтса, електрофільне заміщення (алкілювання, галогенування, нітрування, сульфування та ацилювання), бензол, толуол, ксилоли, кумол, стирол*

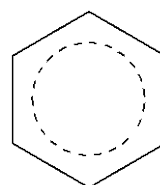
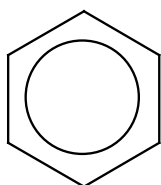
Загальна характеристика класу ароматичних вуглеводнів, їх класифікація

Причини виділення ароматичних вуглеводнів в особливий ряд. Будова бензолу. Поняття про ароматичний характер.

Розрізняють одноядерні (одне бензольне кільце) та багатоядерні ароматичні вуглеводні, які мають два або більше бензольних кілець.

Одноядерні ароматичні вуглеводні ряду бензолу

Будова, ізомерія, номенклатура одноядерних аренив. Будова бензолу в світі сучасних уявлень про природу хімічних зв'язків. Сучасна структурна формула бензолу — правильний шестикутник із колом усередині — суцільним або пунктирним:

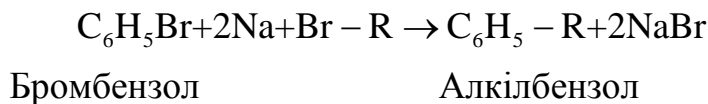


Гомологи бензолу. Однозаміщені бензолу ізомерів не мають, двозаміщені існують у вигляді трьох ізомерів: *орто-, мета-, пара-* (*o-, m-, p-*). Найпоширенішими є наступні ароматичні радикали або арили: $-\text{C}_6\text{H}_5$ — феніл; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ — бензил; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ — толіли.

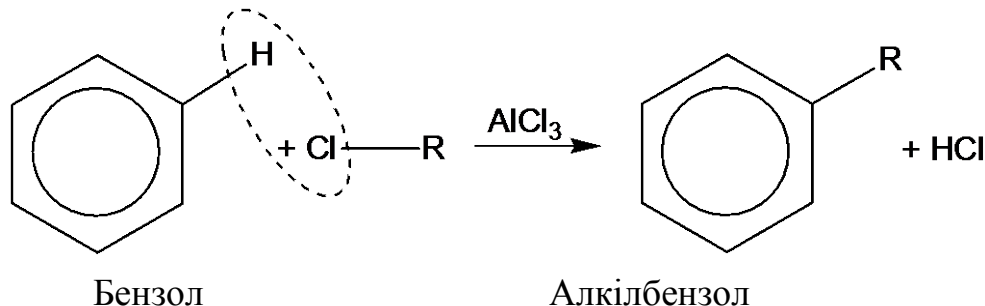
Природні джерела та способи добування аренив

Природні джерела ароматичних сполук: кам'яновугільна смола, коксовий газ. Арени також одержують ароматизацією нафти. Синтез гомологів бензолу можна здійснювати за реакціями Вюрца-Фіттіга та Фріделя-Крафтса.

Синтез Вюрца-Фіттіга (1864 р.):



Реакція Фріделя-Крафтса:



Фізичні та хімічні властивості аренів

Реакції заміщення

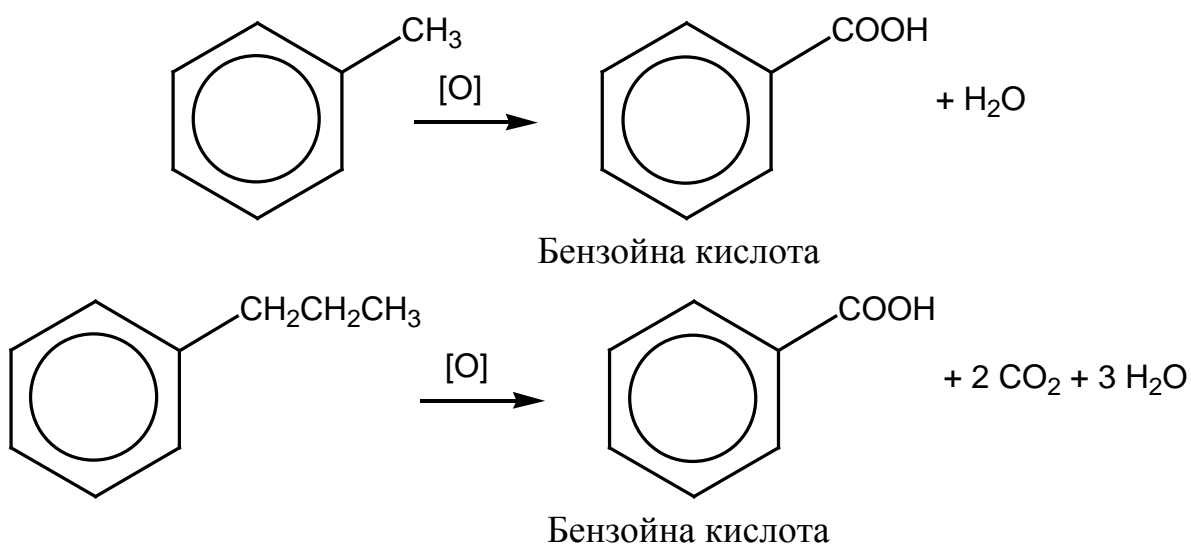
Реакції електрофільного заміщення S_E (алкілювання, галогенування, нітрування, сульфонування та ацилювання) та їх механізм.

Реакції приєднання

Окиснення бензолу та його гомологів

Бензол дуже стійкий до окисників. За звичайних умов він не знебарвлює розчин калій перманганату KMnO_4 .

В умовах дії окисників на гомологи бензолу окисненню піддається боковий ланцюг, який під час окиснення «згоряє», за виключенням найближчого до ядра атому Карбону, що окиснюється на карбоксильну групу:



Окремі представники. Бензол, толуол, ксилоли, кумол, стирол.

Література: [1] с. 75-91.

Лекція 8 Правила заміщення в бензольному кільці. Багатоядерні арили

1. Правила заміщення в бензольному кільці
2. Багатоядерні арили з конденсованими циклами, їх хімічні властивості
3. Багатоядерні арили з ізольованими бензольними ядрами
4. Уявлення про вільні радикали

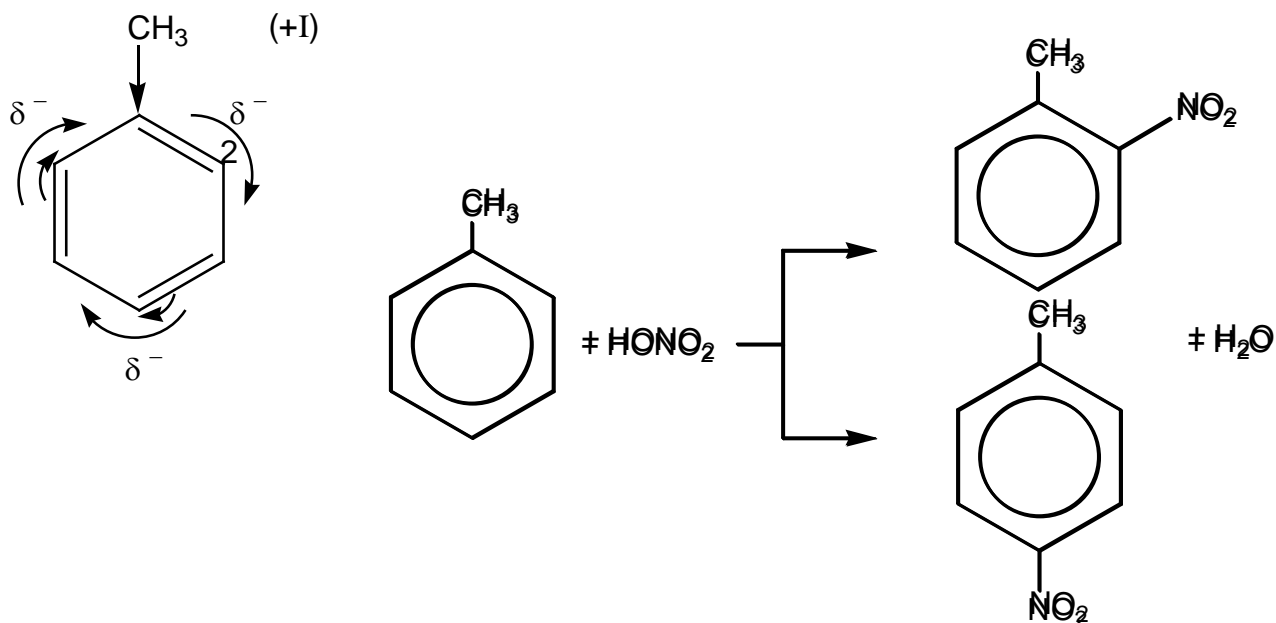
Ключові поняття і терміни: *правила заміщення в бензольному ядрі, замісники першого та другого роду, орієнтанти, індуктивний ефект, мезомерний ефект, багатоядерні сполуки з конденсованими циклами, нафталін, декалін, фенантрен, стероїди, алкалоїди, антрацен, багатоядерні арили з ізольованими циклами, вільні радикали, дифеніл, дифенілметан, трифенілметан*

Правила заміщення в бензольному кільці

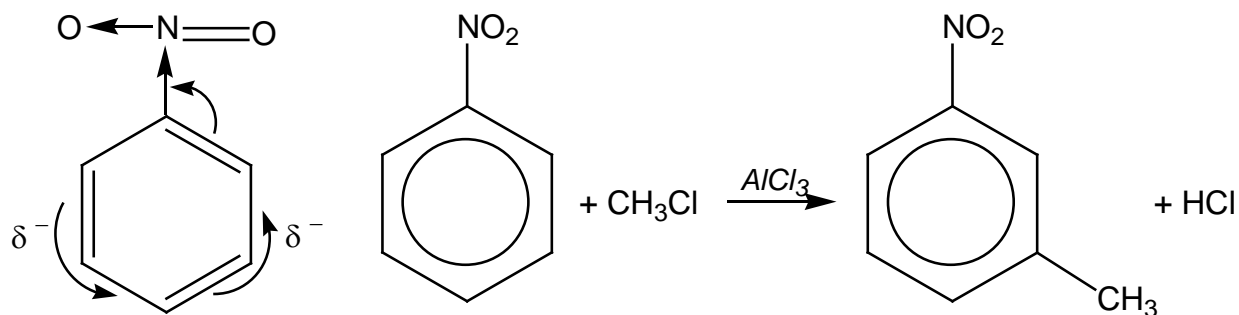
Замісники залежно від того, в яке положення вони направляють входження другого замісника, поділяються на дві групи: замісники першого та замісники другого роду.

Замісники першого роду — галогени, радикали, гідроксильна і заміщена гідроксильна група, аміно- і заміщена аміногрупа — направляють (орієнтують) в *орто*-, та *пара*- положення. Замісники другого роду — карбоксильна група, альдегідна, сульфо-, нітро- групи та інші — орієнтують у *мета*-положення.

Це пояснюється впливом замісників на бензольне кільце. Замісники першого роду мають +I та +E, тому вони зміщують електрони на бензольне ядро, яке стає значно активнішим у реакціях S_E , особливо в *орто*- та *пара*-положеннях.



Замісники другого роду відтягують на себе електронну густину від бензольного кільця.



Багатоядерні ариени з конденсованими циклами, їх хімічні властивості

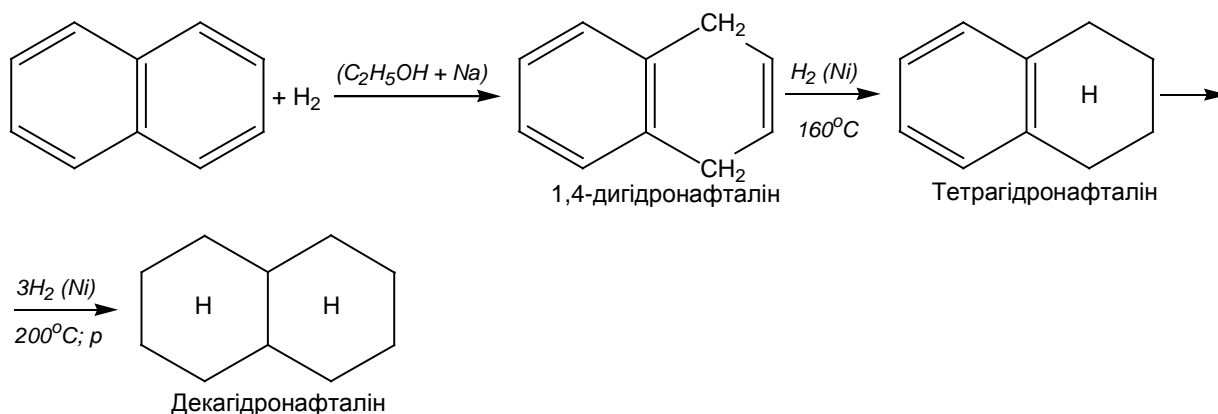
Розрізняють багатоядерні сполуки з конденсованими та ізольованими (неконденсованими) циклами.

До багатоядерних сполук з конденсованими циклами відносяться нафталін, фенантрен, антрацен та інші. Їх будова, хімічні властивості (гідрування, електрофільне зміщення, окиснення).

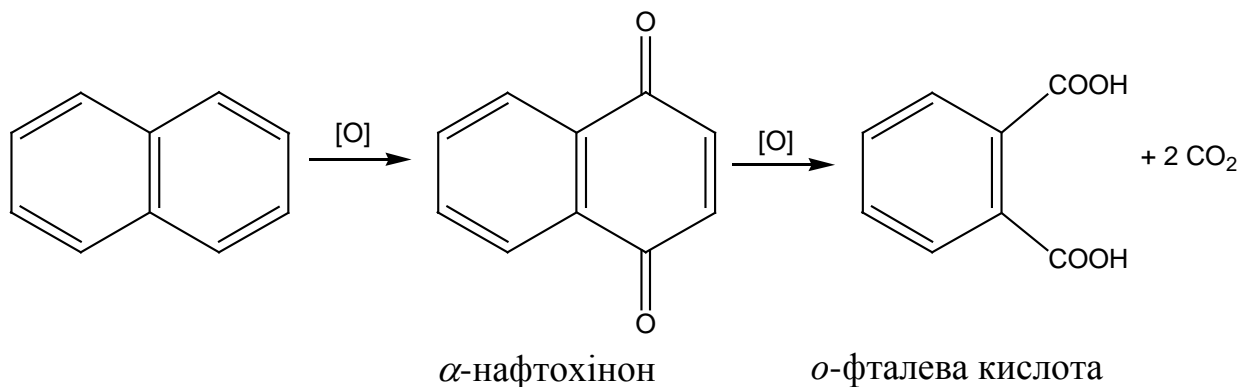


Положення 1, 4, 5, 8 — α -положення; положення 2, 3, 6, 7 — β -положення.

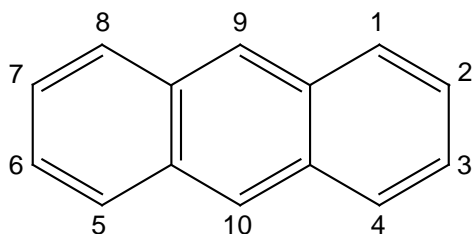
Для нафталіну реакції S_E відбуваються як правило в α -положенні. До нафталіну легко приєднується два атоми Гідрогену (для бензолу потрібні жорсткі умови). Подальше гідрування супроводжується приєднанням ще однієї молекули водню й утворенням тетраліну. Кінцевим продуктом гідрування є декалін:



Окиснення нафталіну відбувається легше, ніж бензолу. У цьому випадку одне з бензольних ядер руйнується, а його α -карбоніві атоми перетворюються на карбоксильні групи. Проміжним продуктом є α -нафтохінон:



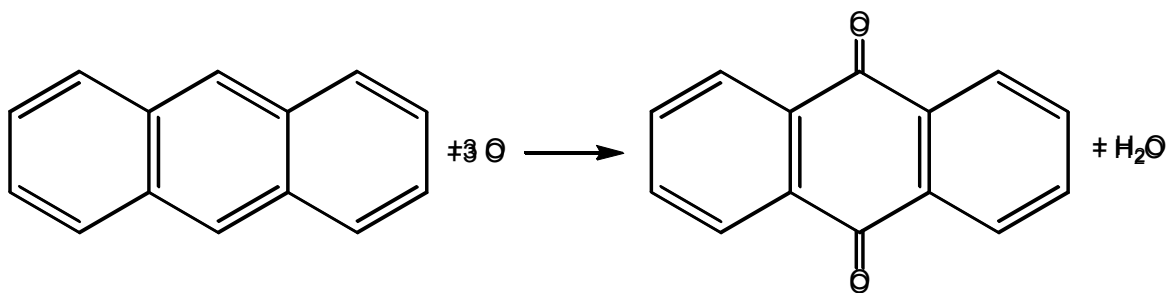
Антрацен виявляє ароматичний характер у реакціях заміщення (галогенується, нітрується, сульфується), легко вступає також у реакції приєднання.



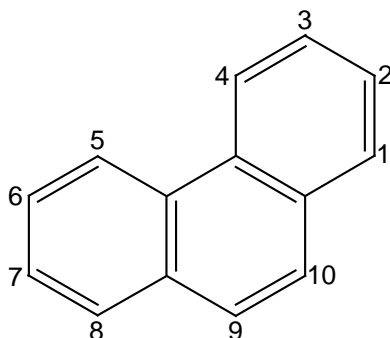
Антрацен

Альфа — (1, 4, 5, 8), *бета* — (2, 3, 6, 7), *мезо* — (9, 10)

Надактивними є положення 9, 10 (*мезо*-). Окисненням одержують антрахінон:



Фенантрен є ізомером антрацену. Виявляє ароматичний характер, легко вступає в реакції приєднання. Особливою активністю відрізняються положення 9 і 10.



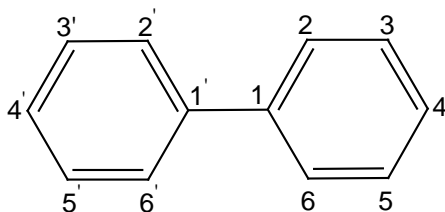
Фенантрен

Сам фенантрен не становить практичного інтересу, але багато складних природних сполук, які мають фізіологічне значення, містять фенантренове кільце. Це стероїди, полові гормони, вітамін D, алкалоїди тощо.

Вуглеводні з багатьма конденсованими бензольними ядрами. Уявлення про канцерогенні вуглеводні.

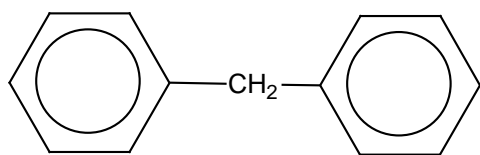
Багатоядерні ацени з ізольованими бензольними ядрами

Найпростішою сполукою цієї групи є дифеніл:

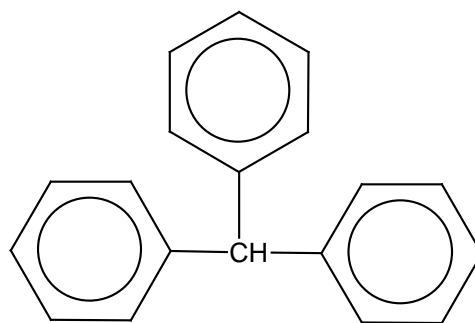


Дифеніл — речовина ароматичного характеру, легко нітрується, сульфується (реакції S_E) з утворенням головним чином *para*-ізомерів.

Прикладами аценів з ізольованими ядрами є дифенілметан і трифенілметан:



Дифенілметан



Трифенілметан

Уявлення про вільні радикали.

Вплив фенільних груп на третинний атом Карбону в молекулі трифенілметану виявляється у здатності цієї речовини утворювати вільний радикал. Трифенілметильний радикал належить до одного з найстабільніших із відомих радикалів. Порівняна стійкість трифенілметильного радикалу $(C_6H_5)_3-C^\bullet$ зумовлена тим, що неспарений електрон не локалізований біля центрального атому Карбону, його густина за рахунок спряження розподілена між центральним атомом Карбону і всіма атомами Карбону трьох бензольних ядер (тобто між 19 атомами Карбону).

Аміно- й оксипохідні трифенілметану є відомими барвниками — малахітовий зелений, кристалічний фіолетовий тощо.

Література: [1] с. 91-110.

ТЕМА 3 ГІДРОКСИСПОЛУКИ

3.1 Спирти

Лекції № 9, 10 (4 години)

Лекція № 9 Гідроксисполуки. Насичені одноатомні спирти

1. Загальна характеристика класу гідроксисполук
2. Насичені одноатомні спирти. Способи добування одноатомних спиртів
3. Фізичні властивості одноатомних спиртів
4. Хімічні властивості одноатомних спиртів
5. Ненасичені одноатомні спирти
6. Циклічні спирти
7. Ароматичні спирти

Ключові поняття і терміни: *гідроксисполуки, насичені одноатомні спирти (алканоли), первинні, вторинні, третинні спирти, добування спиртів (гідратація алкенів, гідроліз галогенопохідних, відновлення карбонільних сполук, бродіння вуглеводів), водневий зв'язок, контракція спирту, алкоголяти, нуклеофільне заміщення, етери, естери, дегідрування, дегідратація, ненасичені одноатомні спирти, алкеноли, алкіноли, полівінілацетат*

Загальна характеристика класу гідроксисполук

Заміщенням атомів Гідрогену у вуглеводнях на функціональні (характеристичні) групи одержують різні функціональні похідні.

Гідроксильна група –ОН є функціональною групою двох важливих класів сполук — спиртів та фенолів. Визначення, класифікація спиртів (одно- та багатоатомні спирти).

Насичені одноатомні спирти Способи добування одноатомних спиртів

Гомологія, ізомерія, номенклатура одноатомних спиртів.

Алканоли — одноатомні спирти. Первинні, вторинні, третинні спирти.

Способи добування спиртів:

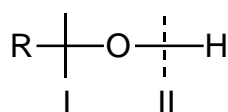
- приєднання води до алкенів (гідратація);
- гідроліз галогенопохідних;
- відновлення карбонільних сполук;
- бродіння вуглеводів та ін.

Фізичні властивості одноатомних спиртів

Водневий зв'язок. Контракція спирту.

Хімічні властивості одноатомних спиртів

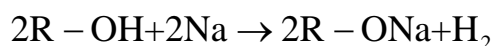
Хімічні властивості спиртів обумовлені наявністю функціональної групи –ОН. У молекулах спирту можливий двоякий розрив зв'язків:



Отже, спирти, як і вода, виявляють амфотерні властивості, хоча і дуже слабкі. Спирти — нейтральні речовини, не змінюють забарвлення лакмусу, не реагують ані з розведеними кислотами, ані з розведеними основами.

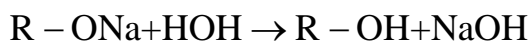
Кислотні властивості

Визначаються легкістю відриву H^+ від гідроксигрупи. Спирти активно реагують із лужними металами, менш активно — із лужноземельними, магнієм і алюмінієм. Ці реакції відносяться до реакцій заміщення — виділяється водень і утворюються солі — алкоголяти (алканоати):



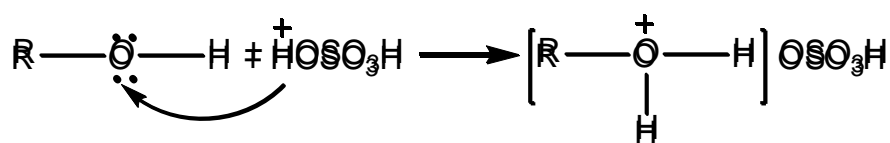
Алкоголяти

Як солі слабких кислот і сильних основ, алкоголяти гідролізуються у розчині, створюючи лужне середовище:



Основні властивості

Спирти взаємодіють із сильними кислотами:

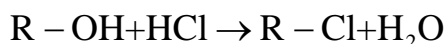


Сіль алкілгідроксонію

Такі солі нестійкі.

Реакції обміну гідроксильної групи на галоген

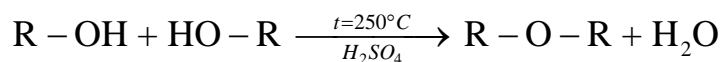
Дія галогеноводнів на спирти — одна з найважливіших реакцій нуклеофільного заміщення:



Заміщення гідроксилу на галоген відбувається і в умовах дії наступних сполук: PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 . Найлегше з ними реагують третинні спирти.

Утворення етерів

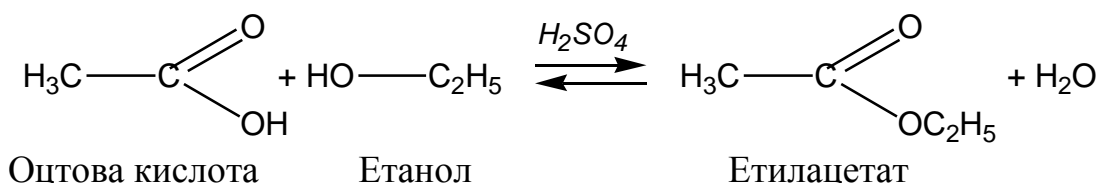
Утворення етерів (простих ефірів) відбувається за рахунок відщеплення молекули води від двох молекул спирту в умовах нагрівання і у присутності водовіднімаючих засобів:



У значно м'якших умовах реакція утворення етерів перебігає із взаємодією алкоголята і галоїдного алкілу.

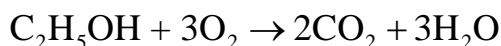
Утворення естерів

Естери (складні ефіри) утворюються під час взаємодії кислоти і спирту. Наприклад,

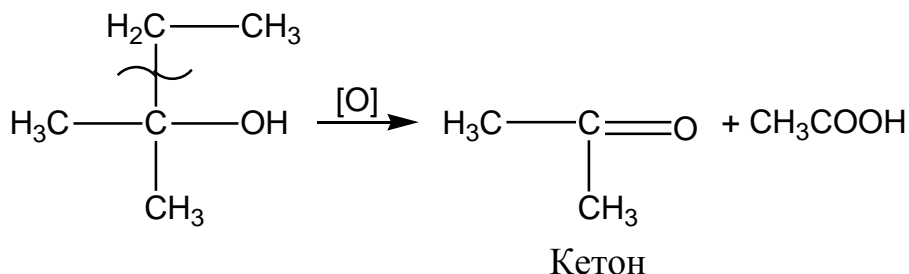
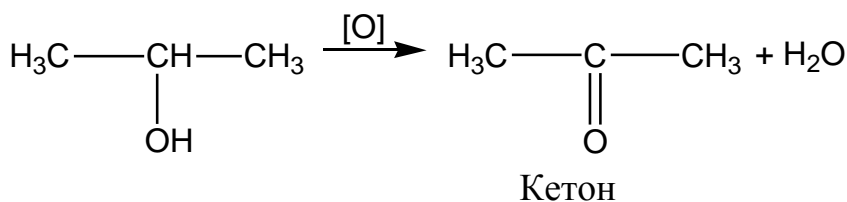
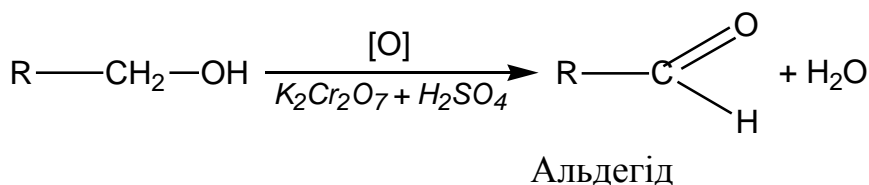


Окиснення спиртів

Якщо спирт підпалити, він згоряє з утворенням води та вуглекислого газу:



Під дією окисників (H_2CrO_4 ; $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; $KMnO_4$; Cu) спирти окиснюються і утворюють різні продукти: первинні спирти \rightarrow альдегіди, вторинні спирти \rightarrow кетони, окиснення третинних спиртів супроводжується розривом карбонового ланцюгу, як правило, біля атому Карбону, що має гідроксильну групу.



Дегідрування спиртів

Дегідрування спиртів відбувається під час пропускання пари спирту над дегідруючим каталізатором (розжарена мідь, залізо, нікель). У цьому випадку первинні спирти перетворюються на альдегіди, вторинні — на кетони.

Дегідратація спиртів

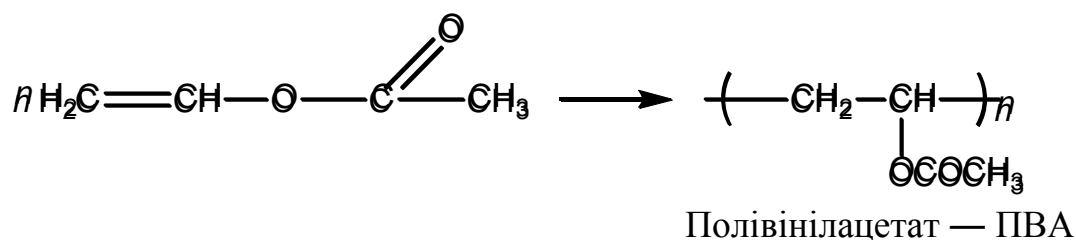
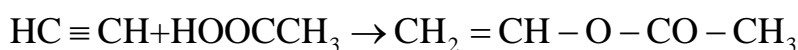
Дегідратація спиртів у залежності від умов може бути внутрішньомолекулярною (утворення олефінів) і міжмолекулярною (утворення етерів).

Окремі представники, їх значення і використання. Метанол, етанол, пропілові, бутилові, вищі жирні спирти.

Ненасичені одноатомні спирти

Ненасичені одноатомні спирти можуть бути етиленового (алкеноли) або ацетиленового (алкіноли) ряду. Найважливіше значення мають спирти етиленового ряду.

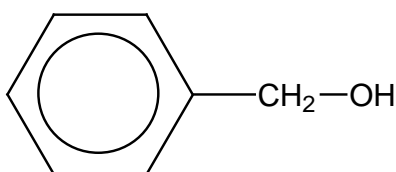
Не існує ненасиченого спирту як стійкої сполуки, в якому гідроксигрупа була б зв'язаною з Карбоном подвійним зв'язком, наприклад, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ — вініловий спирт. Але його етери й естери стійкі, їх одержують з ацетилену. Такі сполуки мають подвійний зв'язок і легко полімеризуються:



Циклічні спирти

Ароматичні спирти

Ароматичні спирти — спирти, в яких гідроксигрупа не зв'язана безпосередньо з ароматичним кільцем.



Бензиловий спирт

За способами добування і властивостями вони схожі на спирти жирного ряду: утворюють алкоголяти під час взаємодії з натрієм; окиснюються до альдегідів або кетонів; не дають забарвлення з FeCl_3 ; утворюють етери й естери.

Література: [1] с. 111-125.

Лекція 10 Гідроксисполуки. Багатоатомні спирти

1. Багатоатомні спирти. Класифікація
2. Двоатомні спирти гліколі
3. Триатомні спирти. Гліцерин
4. Уявлення про спирти вищої атомності

Ключові поняття і терміни: *багатоатомні спирти, діоли (гліколі), гідроліз дигалогенопохідних, реакція Вагнера, купрум гліколят, поліконденсація гліколю, поліетиленгліколь, етиленгліколь, антифризи, триоли, гліцерин, гліцерати феруму, кальцію, купруму, нітрогліцерин, гліфталеві смоли, ксиліт, сорбіт, ароматичні спирти*

Багатоатомні спирти. Класифікація

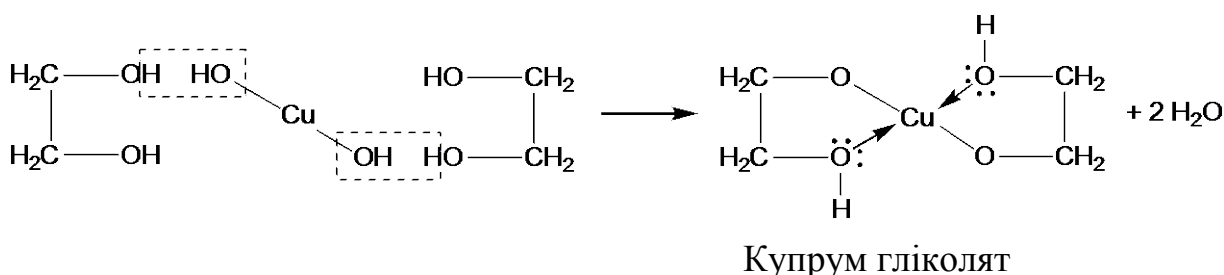
Багатоатомні спирти — оксисполуки, які в своїх молекулах мають дві та більше гідроксильні групи: двоатомні (діоли); триатомні (триоли) і т. д. Спирти, які б мали дві або три гідроксигрупи біля одного атому Карбону нестійкі, виділити їх неможливо.

Двоатомні спирти гліколі

Двоатомні спирти гліколі або алкандіоли. Будова, ізомерія, номенклатура алкандіолів.

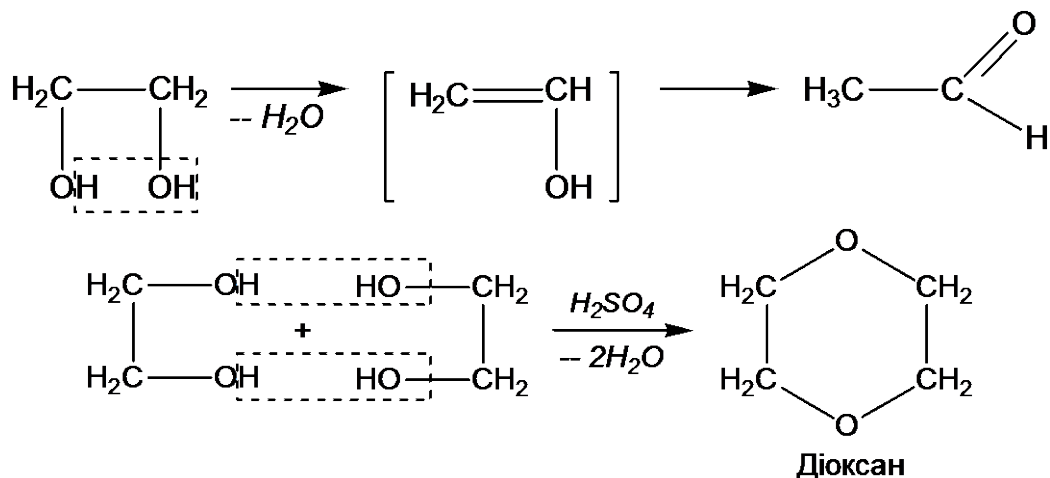
Способи добування алкандіолів: гідроліз відповідних дигалогенопохідних; реакція Вагнера.

Фізичні та хімічні властивості алкандіолів. Гліколям характерні усі властивості одноатомних спиртів, але відповідні реакції відбуваються як за однією, так і за двома гідроксигрупами. Гідроксигрупи впливають одна на одну, внаслідок чого посилюється рухливість їх атомів Гідрогену. Гліколі виявляють кращі кислотні властивості ніж одноатомні спирти, тому реагують не тільки з металічним натрієм, а й з лугами, розчиняють осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, утворюючи комплексну сполуку Купруму:

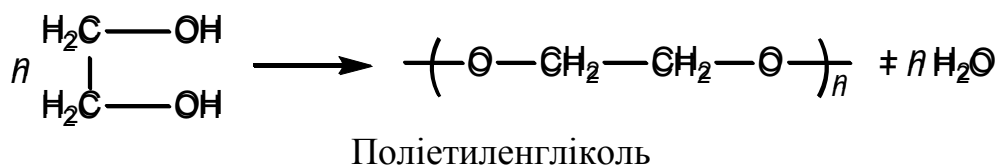


Це якісна реакція на багатоатомні спирти. Купрум гліколят — розчин темно-синього кольору.

Утворення естерів, етерів, окиснення, дегідратація. Дегідратація залежить від будови гліколю та умов реакції — може відбуватись внутрішньомолекулярно та міжмолекулярно:



Поліконденсація гліколю:



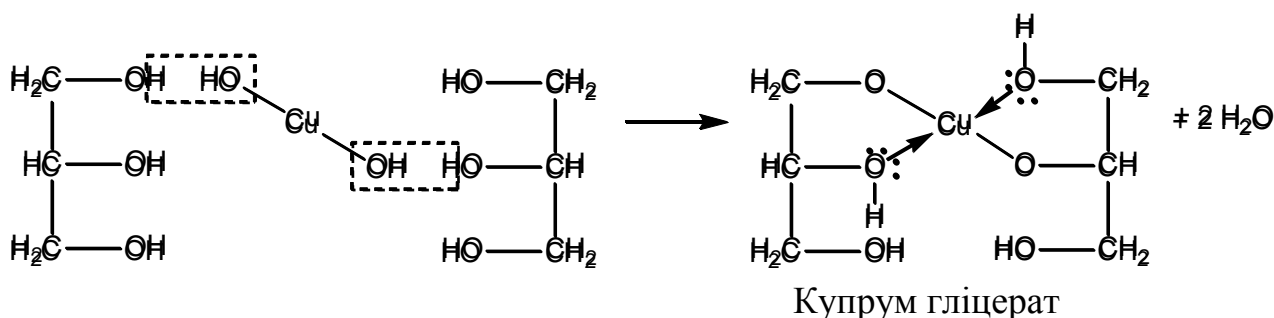
Окремі представники, їх значення та використання. Найбільше значення має етиленгліколь: утворює незамерзаючі за низьких температур водні й спиртові розчини — антифризи, що замінюють воду в радіаторах двигунів; використовується для синтезу лавсану тощо.

Триатомні спирти — алкантриоли

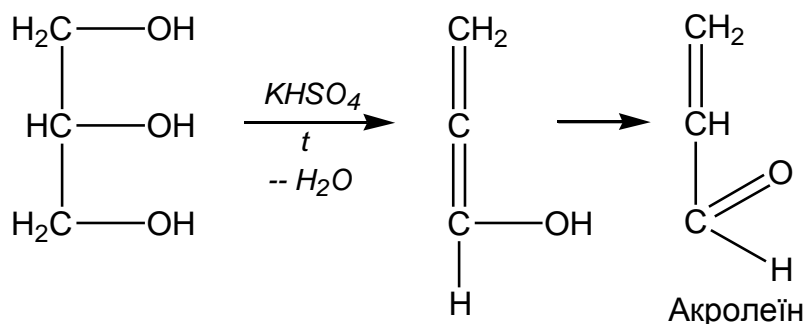
Найважливішим представником є 1,2,3-пропантриол або гліцерин.

Добування алкантриолів: гідроліз жирів, із пропілену.

Фізичні та хімічні властивості алкантриолів. Гліцерин має нейтральну реакцію. Але накопичення гідроксигруп посилює кислотні властивості, і Гідроген гідроксигруп стає здатним заміщуватись у реакціях з гідроксидами Fe, Ca, Ba та ін. із утворенням гліцератів. Якісною реакцією є реакція розчинення осаду Cu(OH)₂ із утворенням яскравого темно-синього розчину:



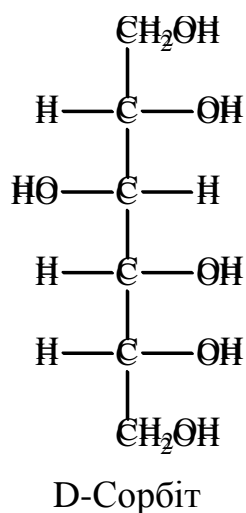
Дією на гліцерин водовіднімаючих засобів або нагріванням добувають ненасичений альдегід — акролеїн з характерним запахом горілого жиру:



Окремі представники алкантриолів та їх похідних, їх значення і використання. Гліцерин утворює естери (складні ефіри), як з мінеральними кисневмісними кислотами (HNO_3), так і з органічними. Важливим продуктом є азотнокислий ефір гліцерину (нітрогліцерин), який використовується в медицині, для виготовлення динаміту. Використання гліцерину: у медицині, текстильній, харчовій промисловості, для виробництва пластмас (гліфталеві смоли).

Уявлення про спирти вищої атомності

Ксиліт. Сорбіт.



Література: [1] с. 125–135.

3.2 ФЕНОЛИ І НАФТОЛИ

Лекція №11 (2 години)

1. Будова, ізомерія, номенклатура фенолів. Способи добування

2. Фізичні та хімічні властивості фенолів, нафтолів

3. Поширення фенольних сполук у природі та вміст у харчових продуктах.

Поліфеноли в рослинній сировині. Фенольні антиоксиданти

Ключові поняття і терміни: *феноли, трибромфенол, поліконденсація фенолу з формальдегідом, фенолоформальдегідні смоли, двоатомні та триатомні феноли, фенольні антиоксиданти, нафтоли*

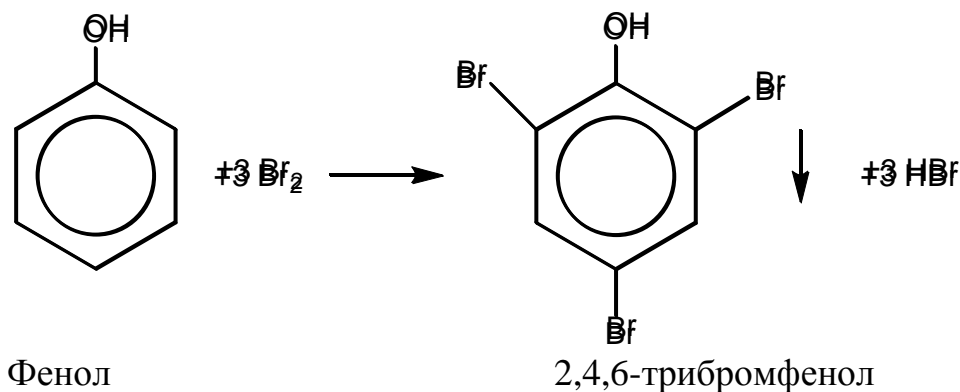
Будова, ізомерія, номенклатура фенолів. Способи добування

Способи добування. Добувають феноли із кам'яновугільної смоли, бензо-сульфокислот лужним сплавленням, ізопропіленбензолу (кумолу).

Фізичні та хімічні властивості фенолів, нафтолів

Хімічна поведінка фенолів та нафтолів пов'язана з наявністю в їх молекулах гідроксигрупи та ароматичного ядра. Вони вступають у численні реакції, характерні для цих груп, а також у реакції, зумовлені їх взаємним впливом. Так, фенолам характерні більш виражені кислотні властивості, ніж спиртам, тому вони взаємодіють із лугами. Для добування естерів на феноли треба діяти ангідридами та галогенангідрідами кислот.

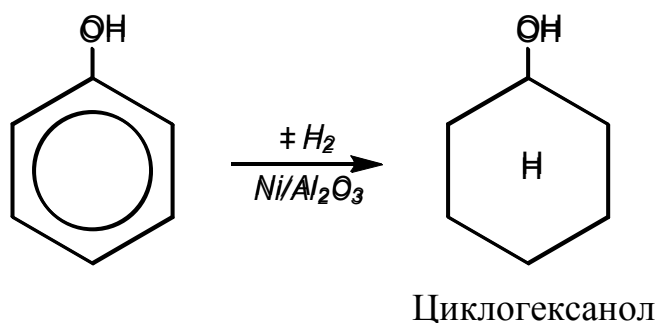
Для фенолів характерні реакції заміщення в бензольному кільці (реакції S_E). Взаємодія фенолів із бромною водою відбувається з утворенням трибромфенолу — осаду білого кольору — це якісна реакція на феноли.



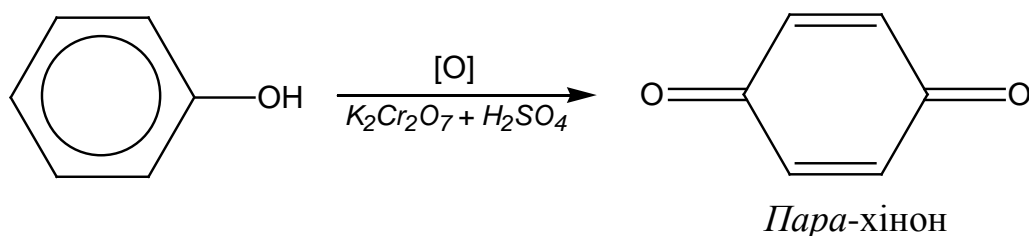
Феноли вступають в реакцію конденсації з альдегідами як в кислому, так і в лужному середовищі за рахунок атомів Гідрогену в *орто*- та *пара*- положеннях. Однією з найважливіших реакцій є реакція поліконденсації фенолу з формаль-

дегідом з утворенням фенолоспиртів із подальшим утворенням феноло-формальдегідної смоли.

Фенол добре гідрується в присутності нікелевого каталізатору за температури 150°C з утворенням циклогексанолу:



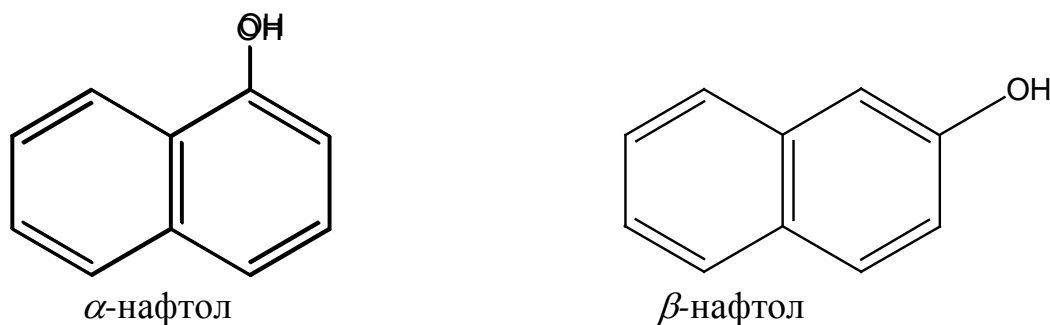
Феноли легко окиснюються з утворенням суміші різних продуктів окиснення.



Якісною реакцією на феноли є реакція з хлорним залізом (ферум(III) хлоридом): фенол дає фіолетове забарвлення; крезолі — синьо-блакитне; багатоатомні феноли — забарвлення різних відтінків.

Нафтоли. Із гідроксильних похідних нафталіну найважливішими є α - та β -нафтоли. Вони виявляють властивості фенолів, розчиняються в лугах, дають забарвлення з ферум(III) хлоридом (α -нафтол — фіолетове; β -нафтол — зелене).

У промисловості їх одержують лужним плавленням натрієвих солей відповідних сульфокислот.



Поширення фенольних сполук у природі та вміст у харчових продуктах. Поліфеноли в рослинній сировині. Фенольні анти-оксиданти

Література: [1] с. 135–149.

ТЕМА 4 ОКСОСПОЛУКИ

4.1 АЛЬДЕГІДИ. КЕТОНИ

Лекції №12, №13 (4 години)

Лекція 12 Оксосполуки. Насичені оксосполуки

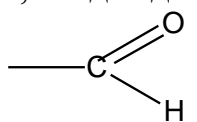
1. Загальна характеристика класу оксосполук, класифікація
2. Будова, ізомерія, номенклатура альдегідів і кетонів
3. Способи добування альдегідів та кетонів жирного та ароматичного ряду
4. Фізичні та хімічні властивості альдегідів і кетонів

Ключові поняття і терміни: *насичені оксосполуки, альдегіди, кетони, добування карбонільних сполук (реакція Розенмунда, реакція Кучерова, синтез Гатермана-Коха, реакція Фріделя-Крафтса), нуклеофільне присєднання, напівацеталі, ацеталі, бісульфітні сполуки, реактиви Гриньяра, магній-органічний синтез спиртів*

Загальна характеристика класу оксосполук, класифікація

Оксосполуки — це такі органічні речовини, які містять в молекулі оксогрупу $\text{C}=\text{O}$ або карбонільну групу $\text{>C}=\text{O}$.

Якщо оксогрупа з'єднана з одним атомом Гідрогену, а інша валентність витрачається на зв'язок з Гідрогеном або радикалом, маємо альдегіди; а якщо з двома радикалами — кетони. Отже, альдегідна група має вигляд:



Будова, ізомерія, номенклатура альдегідів та кетонів

Способи добування альдегідів та кетонів жирного та ароматичного ряду

До найпоширеніших способів добування відносять:

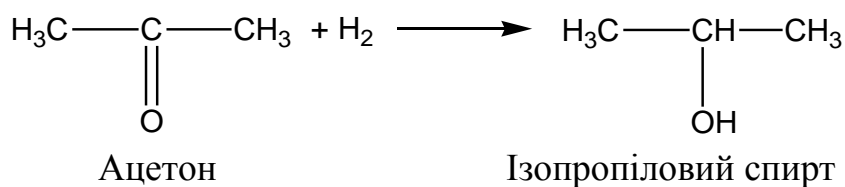
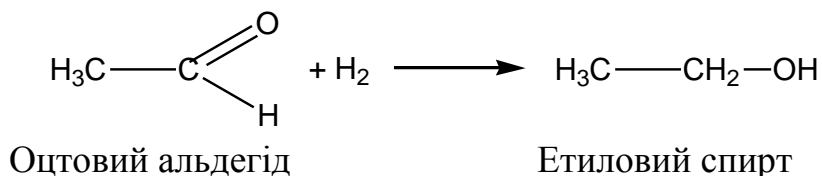
- окиснення спиртів;
- дегідрування спиртів;
- відновлення галогенангідридів кислот та альдегідів (реакція Розенмунда);
- специфічне окиснення гомологів бензолу до альдегідів;
- розклад солей карбонових кислот;
- гідроліз *gem*-дигалогенопохідних;
- гідратація алкінів (реакція Кучерова);
- оксосинтез;
- безпосереднє введення альдегідної групи (реакція Гатермана-Коха);
- одержання ароматичних кетонів за реакцією Фріделя-Крафтса.

Фізичні та хімічні властивості альдегідів та кетонів

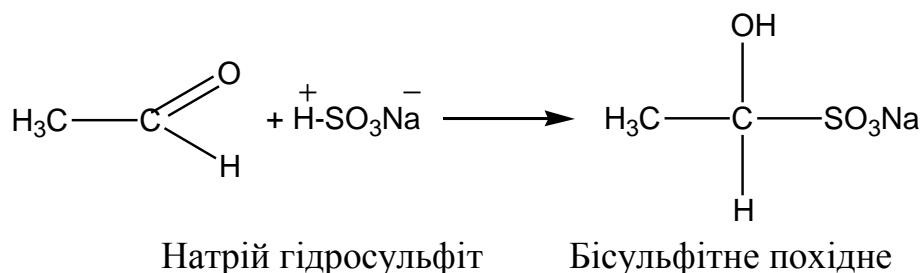
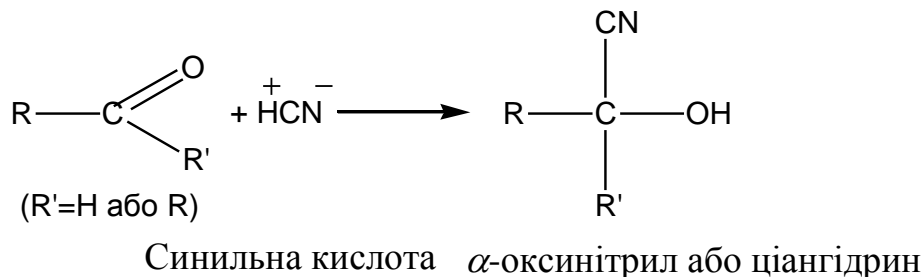
Будова карбонільної групи (*сигма* та *пі*-зв'язки).

Реакції приєднання

Хімічні властивості пов'язані з полярністю оксогрупи, яка зумовлює реакції нуклеофільного приєднання (A_N). Так приєднуються: водень (реакція відновлення), синильна кислота, натрій гідросульфід, спирти (утворення напівацеталей та ацеталей):



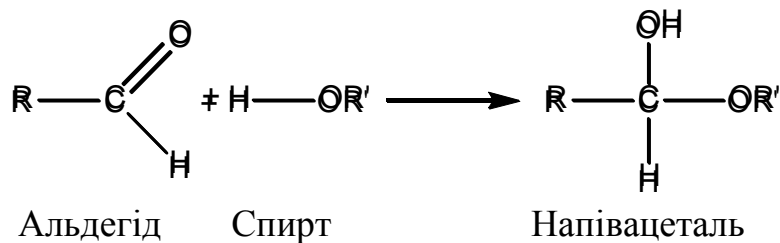
Відновлення альдегідів відбувається з утворенням первинних спиртів, кетонів — вторинних.



Бісульфітні сполуки — кристалічні безбарвні речовини. Реакцію використовують для виділення та кількісного визначення оксосполук.

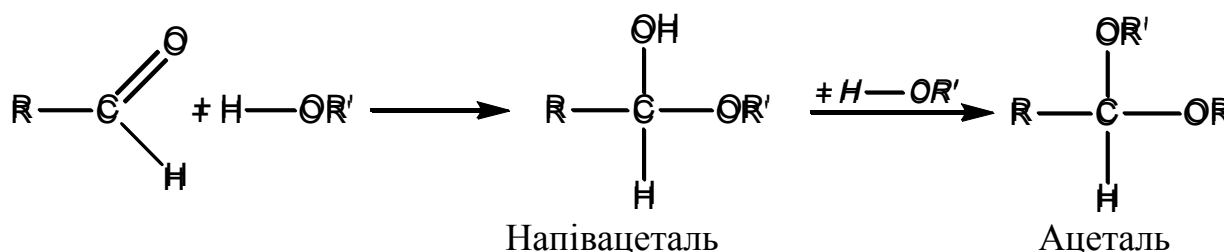
Реакції альдегідів зі спиртами

Взаємодією альдегідів і спиртів спочатку одержують неповні етери, так звані напівацеталі:



Напівацеталі мають велике значення для вивчення властивостей вуглеводів і визначають ряд їх хімічних перетворень.

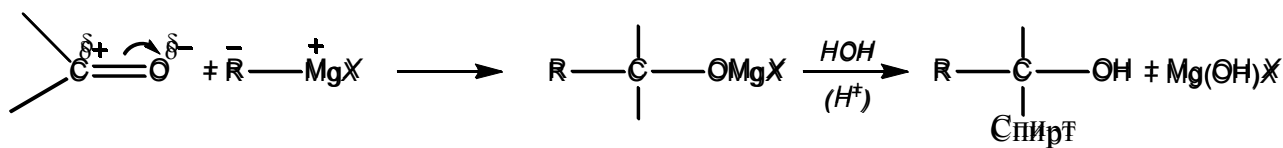
Нагрівання альдегідів із надлишком спирту в присутності слідів мінеральних кислот призводить до утворення ацеталей. Їх можна розглядати як етери, що утворюються діолом, у якого обидві гідроксильні групи знаходяться у одного атому Карбону:



Ацеталі — приємно пахучі безбарвні рідини, добре розчинні в багатьох органічних розчинниках і погано у воді. Вони відіграють велику роль у процесах біосинтезу складних органічних сполук, приймають участь у формуванні запаху деяких харчових продуктів. Склад ацеталей вина значно впливає на його букет ароматів.

Реакції з магній-органічними сполуками

Альдегіди та кетони здатні приєднувати магній-органічні сполуки — реактиви Гриньяра. Одержані за цією реакцією продукти приєднання легко руйнуються водою з виділенням спиртів (магній-органічний синтез спиртів):



Література: [1] с. 149-158.

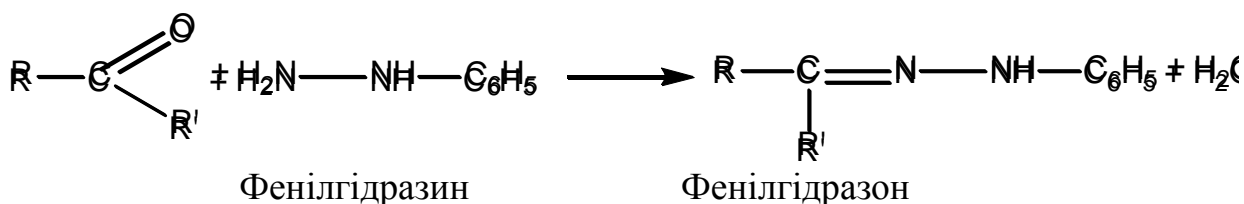
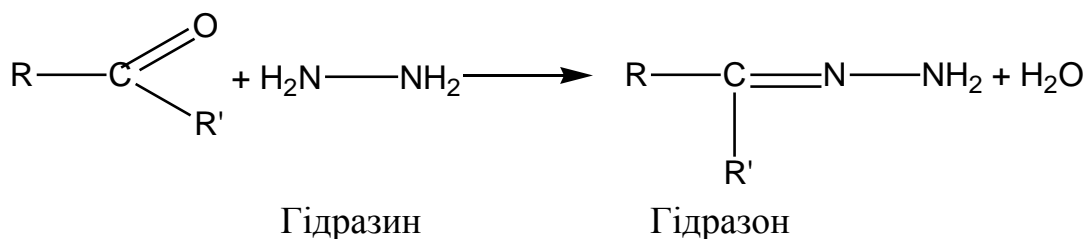
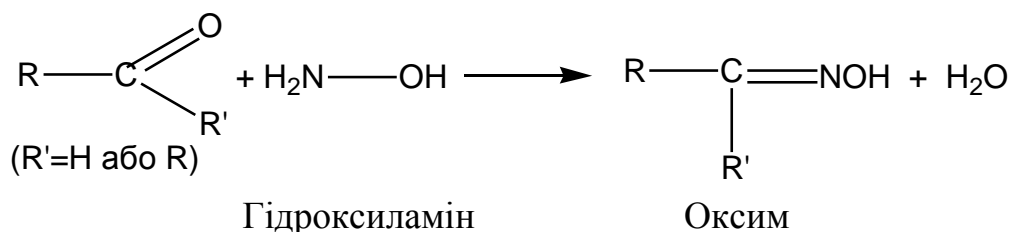
Лекція 13 Оксосолюки. Хімічні властивості

1. Реакції заміщення Оксигену оксогрупи
2. Реакції заміщення в радикалі
3. Реакції окиснення
4. Реакції полімеризації і конденсації
5. Відмінні реакції альдегідів і кетонів
6. Окремі представники оксосолюк. Ненасичені оксосолюки
7. Оксосолюки в харчових продуктах
8. Хінони

Ключові поняття і терміни: *заміщення оксигену оксогрупи, оксими, гідрозони, фенілгідрозони, альфа-заміщення, мета-заміщення в бензольному кільці, окиснення, «реакція срібного дзеркала», реактив Фелінга, правило Попова, альдольна і кротонова конденсація, реакція Канніцаро-Тищенко, ненасичені оксосолюки, акролейн, кетен, кротоновий альдегід, цитраль, коричний альдегід, хінони, нафтохінони, вітамін К*

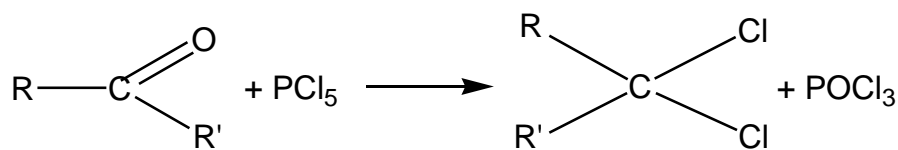
Реакції заміщення Оксигену оксогрупи

Реакції заміщення Оксигену оксогрупи з нітрогеновмісними сполуками: гідроксиламіном, гідразиним, фенілгідразиним:



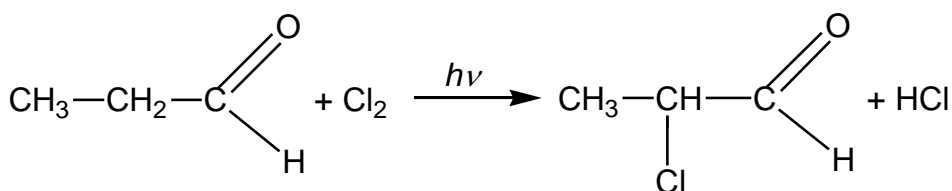
Оксими, гідрозони або фенілгідрозони гідролізуються водними розчинами кислот з утворенням вихідних сполук.

Під дією галоїдних сполук фосфору на оксосполуки атом Оксигену в оксогрупі заміщується двома атомами галогену:



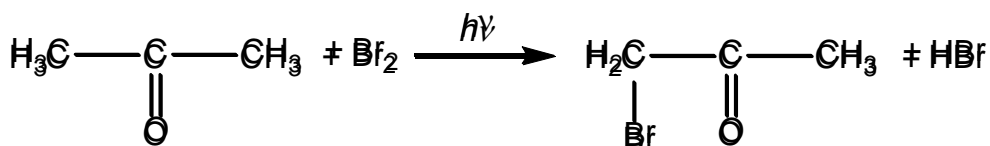
Реакції заміщення в радикалі

За рахунок поляризації оксогрупи відбувається поляризація зв'язків $-\text{C}-\text{H}$ для *альфа*-карбонowego атому в радикалі, біля якого можливі реакції заміщення:



Пропіоновий альдегід

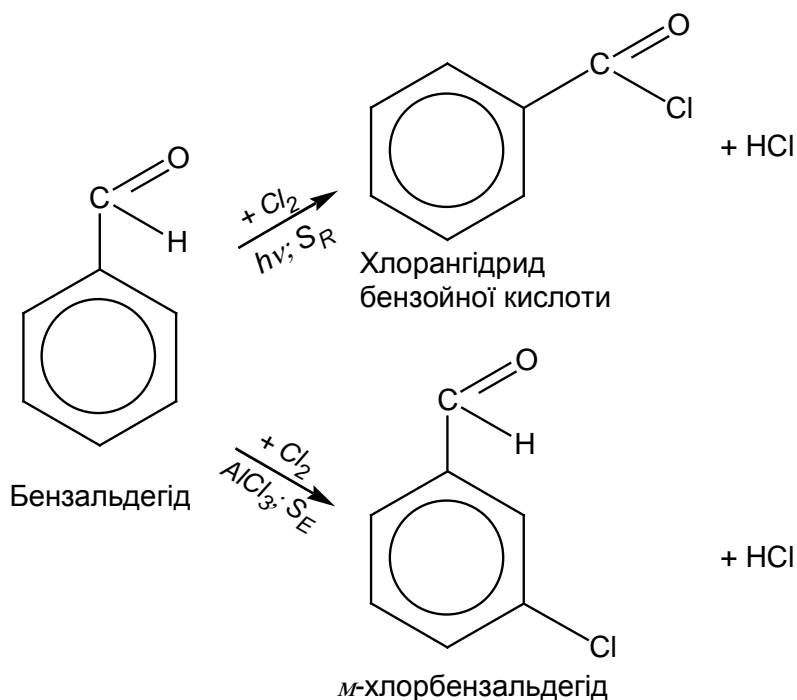
α -хлорпропіоновий альдегід



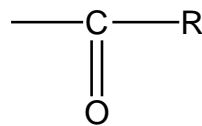
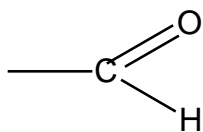
Ацетон

Бромпропанон

Для ароматичних альдегідів взаємодія з галогенами відбувається за різними схемами залежно від умов реакції:



Для ароматичних альдегідів і кетонів реакції заміщення в кільці відбуваються в *мета*-положенні через те, що групи є орієтантами другого роду.

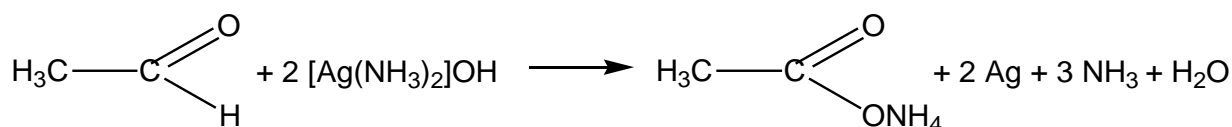


Реакції окиснення

Реакції окиснення альдегідів

Альдегіди легко окиснюються до карбонових кислот із тим же числом атомів Карбону. Окисниками виступають: кисень повітря, аміачний розчин оксиду срібла (аргентум(I) оксид) або гідроксид міді(II) (купрум(II) гідроксид).

Реакцію альдегідів з аміачним розчином оксиду срібла називають «реакцією срібного дзеркала», тому що металічне срібло, яке відновлюється, тонким шаром вкриває стінки пробірки, утворюючи «срібне дзеркало». Ця реакція є якісною на альдегіди:



Якісною реакцією на альдегіди є і реакція з свіжовиготовленим осадом гідроксиду міді(II) (купрум(II) гідроксидом) або реактивом Фелінга. В умовах нагрівання випадає осад купрум(I) оксиду червоного кольору.

Реакції окиснення кетонів

Кетони окиснюються більш сильними окисниками: концентрованою нітратною кислотою, калій перманганатом у кислому середовищі тощо. Коли окиснюються кетони відбувається розрив карбонового ланцюгу поряд із карбонільною групою з утворенням суміші кислот. Як правило, для такого розриву характерне залишання карбонілу зв'язаним із меншим радикалом (правило Попова).

Реакції полімеризації і конденсації

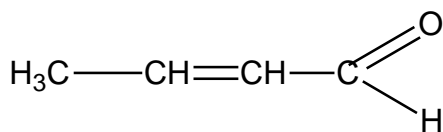
Альдольна і кротонова конденсація. Реакція Каніцаро-Тищенко. Поліконденсація з фенолами, утворення феноло-формальдегідних смол.

Відмінні реакції альдегідів і кетонів

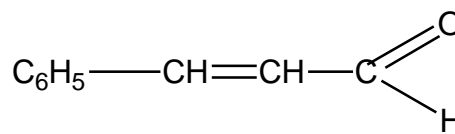
Окремі представники. Ненасичені оксосополики

Мурашиний альдегід, оцтовий альдегід, бензальдегід, ванілін (*n*-окси-*m*-метокси-бензальдегід), ацетон, ацетофенон, циклогексанон тощо.

До ненасичених оксосполук відносяться акролеїн, кетен, кротоновий альдегід, цитраль (3,7-диметил-2,6-октадієналь), коричний альдегід.

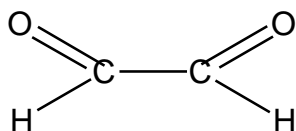


Кротоновий альдегід

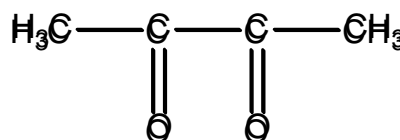


Коричний альдегід

Діальдегіди і дикетони:



Гліюксаль



Діацетил

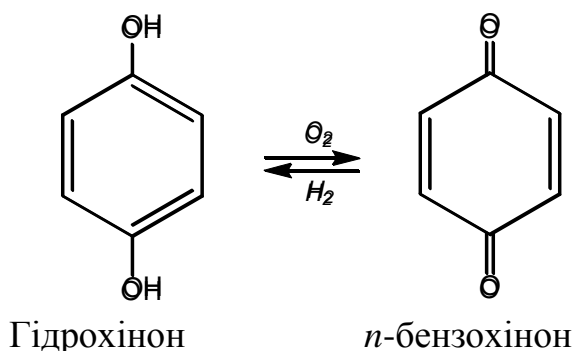
Оксосполуки в харчових продуктах

Бензойний альдегід (бензальдегід) — масляниста рідина трохи важча за воду і погано в ній розчинна із запахом гіркою мигдалю, $T_{\text{кип.}} = 179^\circ\text{C}$. У природі зустрічається у складі речовин листя черемхи, лавровишні, гіркою мигдалю у вигляді глікозиду — амігдаліну. Використовується у синтезі барвників, лікарських препаратів, виробництві духмяних речовин, кондитерській промисловості, парфумерії. Широко відомим похідним бензальдегіду є ванілін — *n*-окси-*m*-метоксибензальдегід.

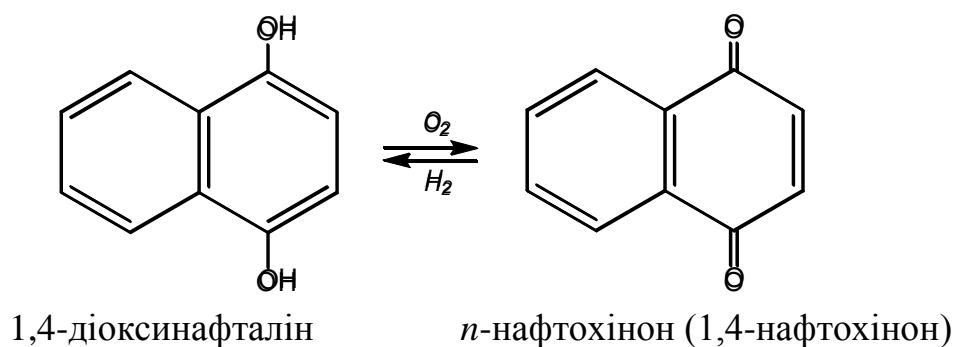
Ацеталі, похідні альдегдів — безбарвні рідини з приємним запахом, відіграють велику роль у процесах біосинтезу складних органічних сполук, беруть участь у формуванні запаху деяких харчових продуктів. Вони утворюються під час дозрівання та старіння вин, створюючи букет вина.

Хінони

Під час окиснення ароматичних двоатомних фенолів утворюються хінони:

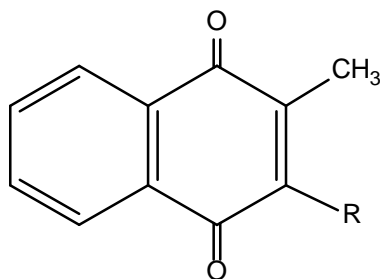


Гідроксипохідні нафталіну утворюють нафтохінони:



Хінонам характерна висока реакційна здатність. Відновленням легко перетворюються знову на двоатомні феноли.

Вітамін К (філохінон) — група сполук — похідних 1,4-нафтохінону, стимулюючих згортання крові.



Література: [1] с. 158–176.

Модуль 2
Гетерофункціональні похідні та гетероциклічні
сполуки

ТЕМА 5 ГОМО- І ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ
КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

5.1 ОДНООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

5.2 НЕНАСИЧЕНІ, БАГАТООСНОВНІ КАР-
БОНОВІ КИСЛОТИ

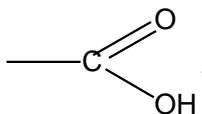
Лекція №14 (2 години)

1. Загальна характеристика карбонових кислот, класифікація
2. Одноосновні насичені карбонові кислоти. Ізомерія та номенклатура
3. Способи добування карбонових кислот
4. Фізичні та хімічні властивості карбонових кислот
5. Функціональні похідні карбонових кислот
6. Двоосновні насичені карбонові кислоти
7. Ненасичені карбонові кислоти
8. Ароматичні карбонові кислоти

Ключові поняття і терміни: *одноосновні насичені карбонові кислоти, ацильні (кислотні) радикали, водневий зв'язок в кислотах, карбоксильна група, карбоксилат-іон, галогенангідриди, амідни, ангідриди, естери, переестерифікація, ацилювання, β - і ω -оксикислоти, вищі карбонові кислоти, мила, ненасичені одноосновні карбонові кислоти, цис-транс-кротонові кислоти, акрилова кислота, кротонова кислота, сорбінова кислота, олеїнова, ліолева та ліноленова кислоти, корична кислота, двоосновні карбонові кислоти, декарбоксилування, щавлева, маленова та адипінова кислоти, ненасичені двоосновні карбонові кислоти, фумарова і малеїнова кислоти, цис-транс-ізомерія бутендіової кислоти, ароматичні двоосновні кислоти, фталеві кислоти, гліфталеві (алкідні) смоли*

Загальна характеристика карбонових кислот

Карбоновими кислотами називаються сполуки, які містять у молекулі карбоксильну групу



Карбоксильна група характеризує основність кислоти. Класифікація карбонових кислот за основністю та будовою карбонового радикалу.

Одноосновні насичені карбонові кислоти.

Ізомерія та номенклатура

Ацильні (кислотні) радикали.

Способи добування карбонових кислот

Поширеними способами одержання карбонових кислот є:

- окиснення органічних сполук (алканів, алкенів, алкінів, ароматичних вуглеводнів, спиртів, альдегідів та кетонів);
- оксосинтез;
- гідроліз нітрילів;
- гідроліз гем-тригалогенопохідних;
- гідроліз естерів (жирів);
- магній-органічний синтез.

Фізичні та хімічні властивості карбонових кислот

Наявність водневого зв'язку в кислотах.

Хімічні властивості кислот будуть визначатися присутністю карбоксильної групи та будовою радикалу.

Реакції за карбоксильною групою

Будова карбоксильної групи та карбоксилат-іону.

За рахунок поляризації зв'язків в карбоксильній групі карбонові кислоти виявляють кислотний характер та реагують з активними металами, основними оксидами, основами та лугами.

За карбоксильною групою характерні реакції заміщення групи $-\text{OH}^-$ на інші атоми або групи атомів із утворенням функціональних похідних кислот: галогенангідридів, амідів, ангідридів та естерів. Функціональні похідні виявляють ацилюючі властивості та піддаються гідролізу.

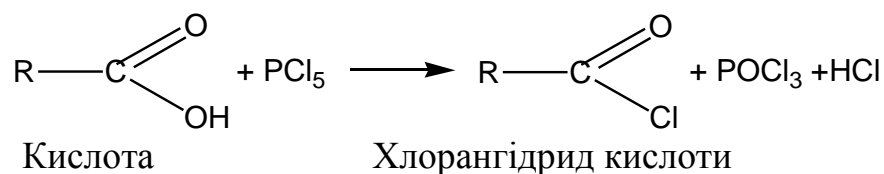
Реакції за участю карбонового радикалу

М'яким окисненням одержують β - і ω -оксикислоти. В умовах дії галогенів відбувається заміщення Гідрогену на галоген в α -положенні в радикалі — це результат впливу карбоксильної групи. Для ароматичних кислот характерні реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі в *мета*-положенні.

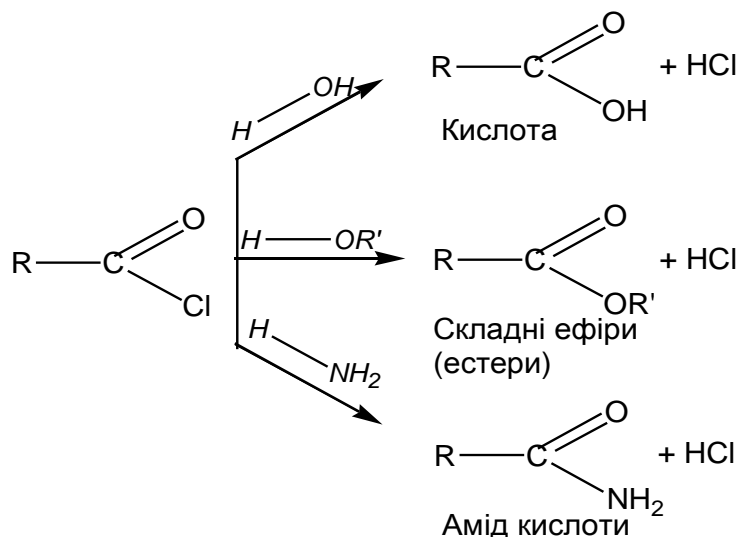
Окремі представники одноосновних карбонових кислот, їх значення і використання. Мурашина кислота (метанова), оцтова кислота (етанова). Вищі карбонові кислоти. Мила — натрієві та калієві солі вищих карбонових кислот.

Функціональні похідні карбонових кислот

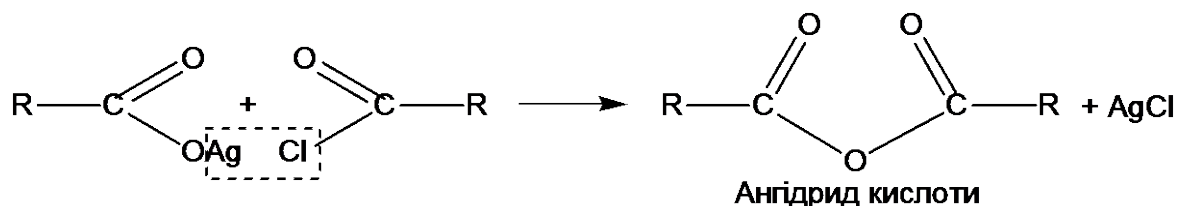
Галогенангідриди кислот одержують взаємодією карбонових кислот із галогенідами сполуками фосфору:



Галогенангідридам характерна висока реакційна здатність. Їх використовують для реакцій ацилування — введення радикалу кислоти із утворенням кислоти або похідних кислот:

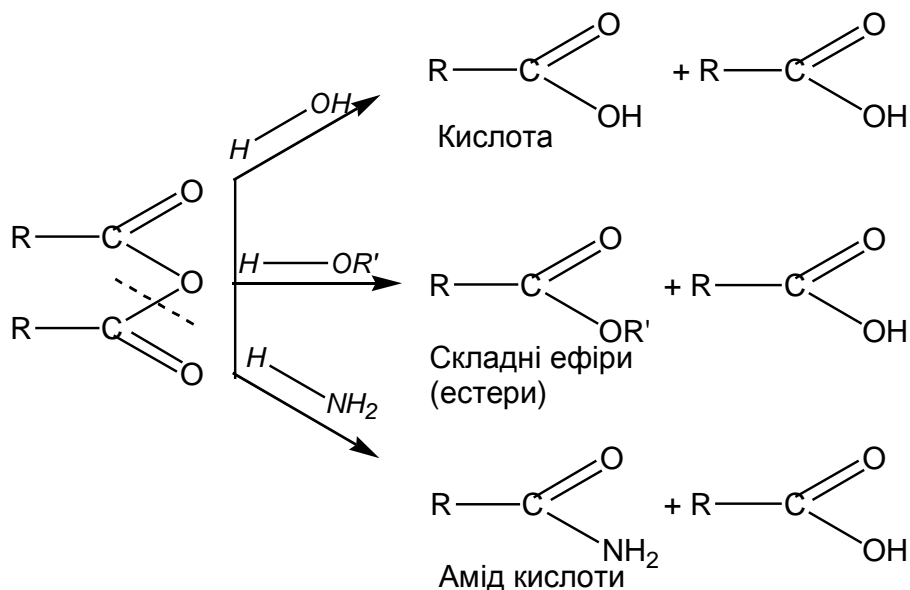


Загальним методом добування ангідридів є взаємодія солей кислот і їх галогенангідридів:

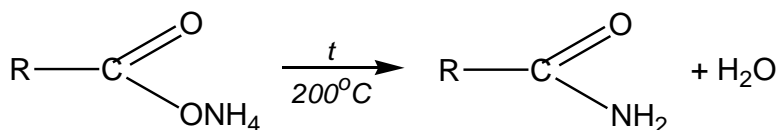


Ангідриди можуть бути одержані пропусканням пари кислоти над каталізатором або нагріванням із водовіднімаючими засобами (P₂O₅).

Ангідриди також є добрими ацилюючими агентами:

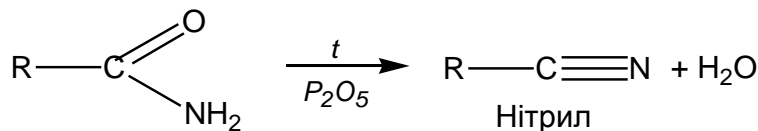


Аміди кислот R-C(=O)-NH₂ у промисловості одержують нагріванням амонійних солей до 200°C:



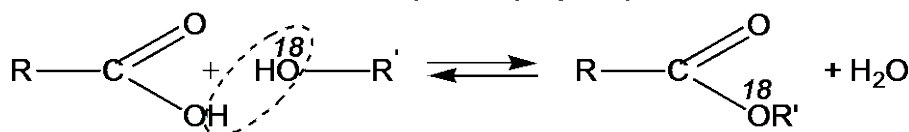
Крім того, аміди можна добувати взаємодією амоніаку з ацилюючими засобами (галогенангідридами та ангідридами кислот), а також неповним гідролізом нітрилів.

Нагрівання амідів із сильними водовіднімаючими засобами (P₂O₅) відбувається з утворенням нітрилів кислот:



Естери утворюються взаємодією кислот і спиртів :

Реакція естерифікації



За допомогою атомів ізотопу O¹⁸ було доведено, що в естері залишається атом Оксигену від спирту. Реакція естерифікації зворотна.

Естери піддаються реакціям гідролізу і переестерифікації. Естери — слабкі ацилюючі засоби.

Естери нижчих одноатомних спиртів і нижчих кислот — леткі рідини з приємним запахом (есенції) використовуються в парфумерній і харчовій промисловості.

Двоосновні насичені карбонові кислоти

Класифікація, ізомерія та номенклатура. Із кислот цього ряду найбільше значення мають ті, в яких функціональні групи знаходяться в кінці нормального карбонового ланцюгу. Найпростіша кислота ряду — щавлева (етандіова) — $\text{HOOC} - \text{COOH}$, далі $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ малінова (пропандіова), $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ — бурштинова (бутандіова) та інші.

Способи добування. Для одержання двоосновних кислот використовують принципово такі самі методи, як і для добування одноосновних, із тією тільки відмінністю, що в молекулі треба створити не одну, а дві карбоксильні групи: окиснення діолів, гідроліз динітрילів, окиснення оксикислот із первинною спиртовою групою тощо.

Фізичні та хімічні властивості. Вплив двох карбоксильних груп на кислотні властивості — чим ближче одна до одної розташовані карбоксильні групи, тим сильніші будуть кислоти.

Двоосновні кислоти вступають в усі хімічні реакції, характерні для одноосновних кислот: утворення солей, естерів, ангідридів, галогенангідридів та ін., як за однією, так і за двома карбоксильними групами.

Специфічні реакції — відношення до нагрівання: декарбоксилювання кислот, в яких карбоксильні групи знаходяться в положенні 1-1 або 1-2. Утворення ангідридів кислот, які мають карбоксильні групи в положенні 1-4 або 1-5.

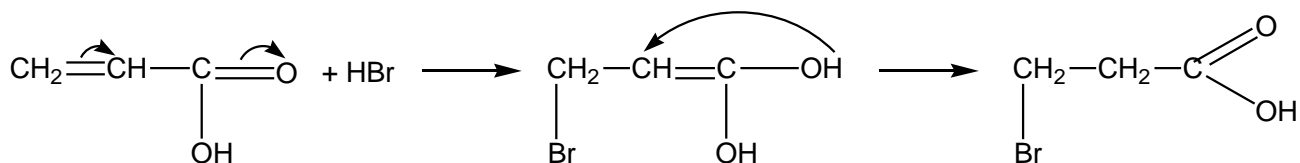
Окремі представники. Щавлева (етандіова), малінова та адипінова кислоти. Одержання карбонових кислот через маліновий естер.

Ненасичені карбонові кислоти

Будова, ізомерія, номенклатура. Цис-транс-кротонові кислоти (2-бутенові кислоти).

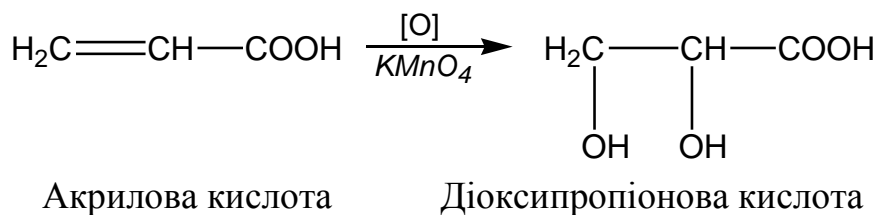
Способи добування. Зводяться або до встановлення подвійного зв'язку, або до введення карбоксильної групи до відповідних вихідних сполук.

Фізичні та хімічні властивості. Уведення подвійного зв'язку підвищує силу кислоти. Вплив подвійного зв'язку знижується із збільшенням віддаленості його від карбоксильної групи. Найсильніше *I*-ефект (індукційний) виявляється в α -, β -ненасичених кислотах. Через спряження між подвійним зв'язком і карбоксильною групою реакції приєднання відбуваються в положенні 1, 4 — як для спряжених систем.



Приєднання відбувається всупереч правилу Марковникова. Аналогічно відбувається приєднання води, спирту, аміаку.

Ненасичені кислоти, як і олефіни, легко окиснюються за подвійним зв'язком:



Енергійне окиснення супроводжується розривом молекули за подвійним зв'язком.

Окремі представники ненасичених одноосновних карбонових кислот. Акрилова (пропенова) кислота $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$, продукти її полімеризації і полімери на основі акрилової кислоти: метиловий естер, нітрин акрилової кислоти. 2-метилпропенова (метакрилова) кислота, продукти полімеризації метакрилової кислоти та її метилового ефіру. Поліакрилати. Оргскло.

Кротонова (2-бутенова) кислота. Сорбінова (2,4-гексادیєнова) кислота та її властивості як консерванта. Олеїнова, лінолева та ліноленова кислоти, їх поширення у природі, а саме в жирах. Корична кислота, використання її естерів у парфумерній промисловості.

Ненасичені двоосновні карбонові кислоти. Фумарова і малеїнова кислоти — *цис-транс*-ізомери бутендієвої кислоти.

Ароматичні карбонові кислоти

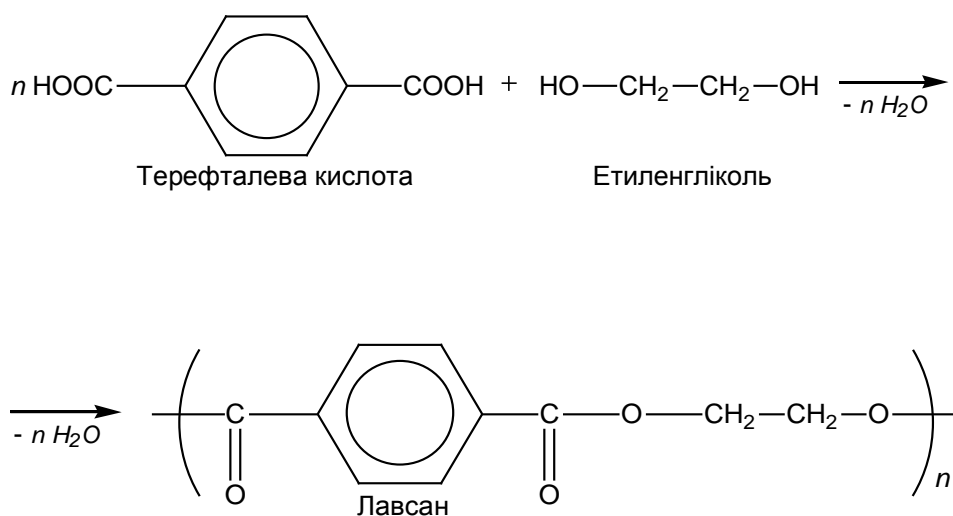
Добування — окиснення відповідних заміщених похідних бензолу.

Фталеві кислоти виявляють типові властивості карбонових кислот — утворення солей, естерів, амідів та інших похідних і вступають у багато інших реакцій, характерних для дизаміщених бензолу. Ангідрид дає тільки фталева кислота. Фталева кислота (*o*-ізомер) і її похідні мають важливе промислове значення.

Поліконденсацією фталевого ангідриду і гліцерину одержують смоли, відомі під назвою гліфталеві або алкідні смоли. Діестери фталевої кислоти використовуються як репеленти, пластифікатори для пластмас та ін.

Фталевий ангідрид є напівпродуктом у виробництві деяких синтетичних барвників та вітамінів. Зокрема, нагрівання суміші фталевого ангідриду з фенолом у присутності сульфатної (сірчаної) кислоти (водовіднімаючий засіб) відбувається з утворенням фенолфталейну, який використовуються як індикатор.

Терефталева кислота (*n*-ізомер) використовується у виробництві поліетилен-терефталату — сировини для виготовлення волокна лавсану.



Література: [1] с. 177–218.

5.3 ГІДРОКСИ-, ОКСОКИСЛОТИ

Лекції № 15, 16 (4 години)

Лекція 15 Оксокислоти. Уявлення про оптичну ізомерію

1. Оксокислоти. Будова і номенклатура. Способи добування
2. Хімічні властивості оксокислот
3. Уявлення про оптичну (дзеркальну) ізомерію

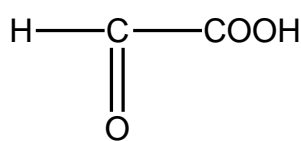
Ключові поняття і терміни: *оксокислоти, альдегідокислоти, кетонкислоти, гліоксилова кислота, пірвиноградна кислота, ацетооцтова кислота, декарбоксілювання, декарбонілювання, кето-енольна таутомерія, ацетооцтовий естер, кетонний і кислотний розклад, оптична ізомерія, поляризація світла, площина поляризації, кут обертання, питоме обертання, молярне обертання, поляриметр, оптична активність, оптичні (дзеркальні) ізомери, антиподи, хіральність, асиметричні або хіральні атоми Карбону, енантіомерія, формули Фішера, рацемічна суміш, рацемат, діастереоізомерія, конфігурація D- або L-ряду*

Оксокислоти. Будова і номенклатура. Способи добування

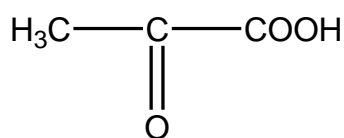
Оксокислоти — гетерофункціональні сполуки, молекули яких містять карбоксильну групу й оксогрупу, сполучені з карбоновим радикалом.

Тому їх розрізняють як альдегідокислоти і кетонкислоти.

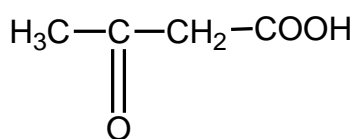
У залежності від положення альдегідо- і кетонгрупи по відношенню до карбоксильної групи розрізняють α -, β -, γ - та інші альдегідо- та кетокислоти:



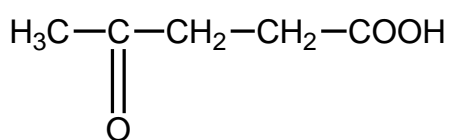
α -альдегідокислота — гліоксилова (іноді гліоксалева) кислота



α -кетокислота — α -кетопропіонова кислота або пірвиноградна кислота



β -кетокислота — β -кетомасляна або ацетооцтова кислота

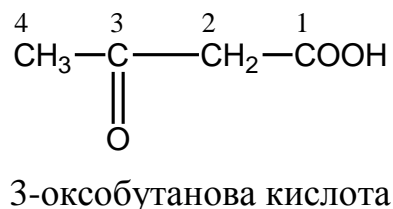
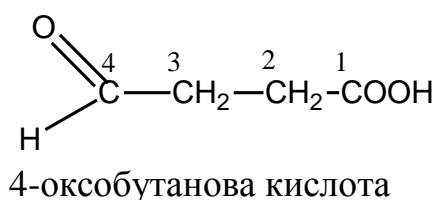


γ -кетокислота — γ -кетовалер'янова кислота або левулінова кислота

Номенклатура оксокислот. Для назв оксокислот часто використовують тривіальні назви: піровиноградна, ацетооцтова та інші.

За номенклатурою ІЮПАК головний ланцюг, який містить обидві функціональні групи, нумерується, починаючи з карбоксильної групи. Положення альдегідної або кетонної групи позначається відповідною цифрою з додаванням префікса «оксо-».

Наприклад:



Рациональні назви будують від назв відповідних кислот із позначенням положення оксогрупи; атом Карбону, який безпосередньо зв'язаний із карбоксиллом, позначається літерою α -, наступний β -, далі γ - і т. і.

Наприклад:



Природні джерела та способи добування оксокислот. Оксокислоти можна добувати або введенням карбонільної групи в карбоксилвмісні сполуки, або, навпаки, введенням карбоксильної групи в оксосполуку. Найпоширеніші способи:

- окиснення оксикислот;
- окиснення гліколів;
- гідроліз *gem*-дигалогензаміщених кислот;
- гідроліз оксонітрilів.

У природні оксокислоти досить розповсюджені і містяться в речовинах незрілих фруктів, овочів, продуктів молочнокислого і спиртового бродіння.

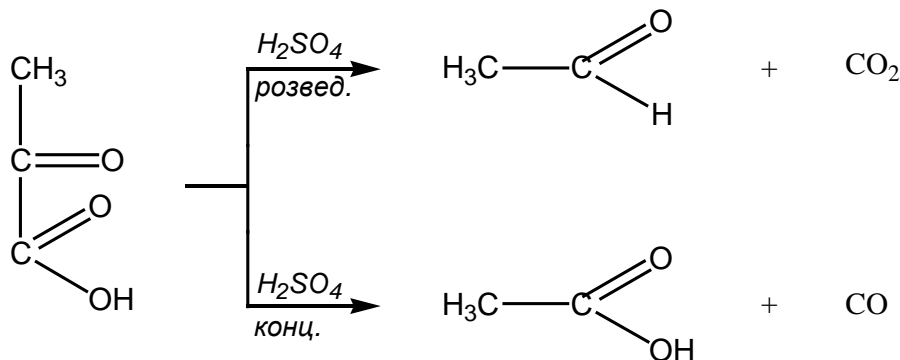
Хімічні властивості оксокислот

Оксокислоти виявляють хімічні властивості, характерні для обох функціональних груп. І кислотні властивості, і властивості альдегідів або кетонів в оксокислотах більш виражені за рахунок взаємного впливу двох функціональних груп. Найактивніші — α -оксокислоти. Їм характерні усі реакції карбоксильної групи:

утворення солей, галогенангідридів, естерів, амідів та ін. Реакції за оксогрупою: реакція «срібного дзеркала», утворення оксимів, фенілгідрозонів, оксинітрилів, бісульфітних похідних тощо.

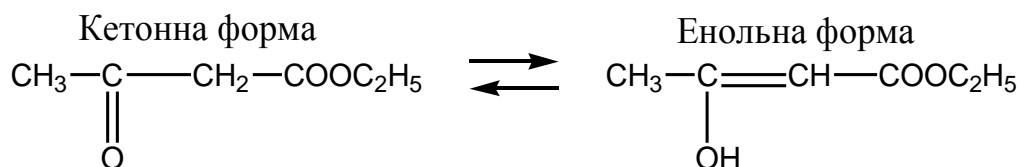
Гліоксилова, пірвіноградна та ацетооцтова кислоти. Особливості пірвіноградної кислоти — взаємний вплив функціональних груп.

Типовими реакціями α -кетокислот є їх декарбоксілювання під дією розведеної сульфатної кислоти за умов слабого нагрівання та декарбонілювання за умов нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою:



Ацетооцтова кислота дуже нестійка і легко декарбоксілюється з утворенням ацетону. Солі, естери та інші похідні ацетооцтової кислоти досить стійкі.

Кето-енольна таутомерія *ацетооцтового естеру*:



У хімічному відношенні ацетооцтовий естер реакційно здатний як за кетонною, так і за енольною формами. Реакції кетонної форми: відновлення воднем, приєднання HCN , NaHSO_3 , взаємодія з гідроксиламіном, фенілгідразиним. Реакції енольної форми: взаємодія з розчином ферум(III) хлориду (якісна реакція), реакція приєднання Br_2 за місцем подвійного зв'язку, утворення натрій ацетооцтового естеру.

Натрій ацетооцтовий естер широко використовується в органічному синтезі для добування різноманітних сполук. Реакції алкілювання й ацилювання натрій ацетооцтового естеру відбуваються з переносом реакційного центру (А.С. Несміянов). Велике значення відіграють реакції кетонного і кислотного розкладу цих сполук, а також розклад самого ацетооцтового естеру.

Уявлення про оптичну (дзеркальну) ізомерію

Уявлення про поляризацію світла, площину поляризації, величину кута обертання. Схема будови поляриметра. Питоме обертання. Молярне обертання.

У 1815р. було відкрито, що деякі органічні сполуки як у розчині, так і в рідкому стані після пропускання крізь них променю поляризованого світла здатні обертати площину поляризації на деякий кут.

Властивості речовин обертати площину поляризації променю поляризованого світла називають *оптичною активністю*, а речовини, які мають такі властивості — *оптично-активними речовинами*.

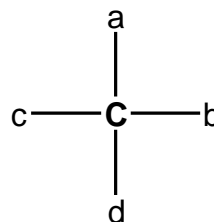
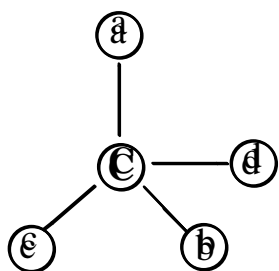
Здатність обертати площину поляризації пов'язана з асиметрією в просторовій будові молекул оптично активних речовин. Якщо в молекулі речовини є щонайменше один атом Карбону, який сполучений з чотирма різними атомами або групами, то такі молекули асиметричні, тобто не мають площини симетрії. Це є причиною оптичної активності речовин.

Атоми Карбону, сполучені з чотирма різними атомами або групами називають *асиметричними* (хіральними) атомами Карбону. Асиметричний атом Карбону в формулі молекули позначається зірочкою.

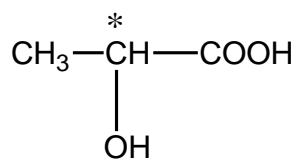
Оптичні ізомери (антиподи) мають різне розташування атомів або груп атомів у просторі навколо асиметричного атому Карбону (за годинниковою стрілкою і проти). Якщо оптичні антиподи представити у вигляді моделей і їх накладати одна на одну, то неможливо досягти суміщення усіх однакових атомів. Обидві моделі ізомерів дуже схожі одна на одну, як схожа права рука на ліву або як схожі предмет та його відображення в дзеркалі. Тому розглянутий вид просторової ізомерії отримав назву *дзеркальної ізомерії*. А такі просторові ізомери називаються *дзеркальними ізомерами* (енантіомерами) або оптичними антиподами.

Оптичні ізомери речовин (оксикислот, вуглеводів, амінокислот) виявляють різні біологічні і фізіологічні властивості.

Для просторового відображення оптичних антиподів, крім тетраедричних моделей, широко використовуються проекційні формули Фішера:



Розглянемо оптичні ізомери на прикладі молочної кислоти:



Між кількістю асиметричних атомів Карбону в молекулі n і кількістю оптичних ізомерів N існує певна залежність: $N = 2^n$.

У молочній кислоті один асиметричний атом Карбону, тому оптичних ізомерів буде два:



Ці ізомери обертають площину поляризованого світла на один і той же кут, але один ліворуч (-), а другий праворуч (+).

Суміш однакової кількості ліво- і правообертаючих ізомерів — *рацемічна суміш*, або *рацемат*, оптично неактивна і позначається *dl* або *r*.

Оптичні ізомери розрізняють не тільки за напрямком обертання, але й за конфігурацією, тобто за розташуванням замісників навколо останнього (або першого) асиметричного атому Карбону, відносячи їх до D- або L-ряду. Зокрема, гідроксикислоти, в молекулах яких гідроксигрупа –ОН біля останнього асиметричного атому розміщується праворуч, відносять до D-ряду, і відповідно, гідроксикислоти, в молекулах яких вона розміщена ліворуч — до L-ряду.

Якщо молекула виявляє будь-який елемент симетрії, то кількість оптичних ізомерів може бути меншою за розраховану за формулою $N = 2^n$. Класичним прикладом є діоксибуштинова (2,3-діоксибутандіова) — винна кислота.

Література: [2] — с. 5—22.

Лекція 16 Гідроксикислоти

1. Загальна характеристика гідроксикислот, класифікація, номенклатура
2. Способи добування гідроксикислот
3. Фізичні та хімічні властивості гідроксикислот
4. Окремі представники гідроксикислот

Ключові поняття і терміни: гідроксикислоти, молочна, яблучна, лимонна, винна кислоти, стереоізомерія, мезовинна кислота, діастереоізомерія, лактиди, α -, β -ненасичені кислоти, лактони, реактив Феллінга, фенолокислоти, саліцилова кислота, синтез Кольбе, аспірин, *n*-аміносаліцилова кислота, галова кислота, танін, дубильні речовини

Загальна характеристика гідроксикислот, класифікація, номенклатура

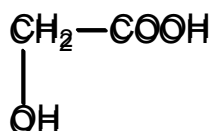
Гідроксикислоти — органічні сполуки, молекули яких містять дві функціональні групи: карбоксильну та гідроксильну.

Залежно від числа карбоксильних груп розрізняють одно-, двох- та багатоатомні кислоти, а від числа гідроксигруп (включаючи гідроксигрупу, яка входить до складу карбоксильної групи) — двох-, трьох- та багатоатомні оксикислоти.

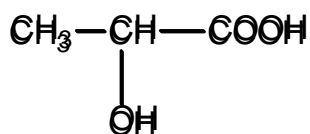
За будовою карбонового радикалу, з яким зв'язані окси- і карбоксильні групи, оксикислоти поділяють на аліфатичні (насичені і ненасичені), ароматичні, гетероциклічні.

Номенклатура, ізомерія гідроксикислот. Для назв оксикислот широко використовують тривіальні назви: молочна, яблучна, лимонна, винна, (за назвою продуктів, із яких вони вперше були добуті). Використовують і номенклатуру ІЮПАК та раціональну номенклатуру.

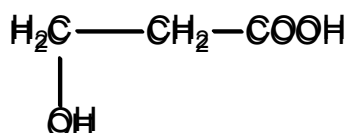
Приклади відомих оксикислот:



Оксиоцтова або гліколева кислота (одноосновна, двоатомна)

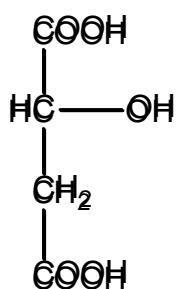
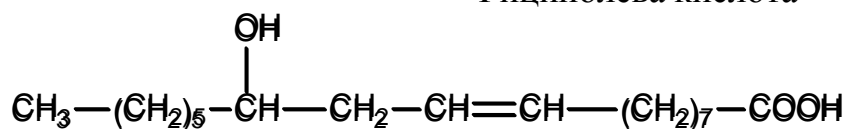


α -оксипропіонова, 2-оксипропанова кислота або молочна (одноосновна, двоатомна)

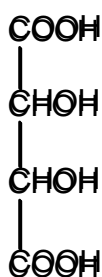


β -оксипропіонова, 3-оксипропанова кислота (одноосновна, двоатомна)

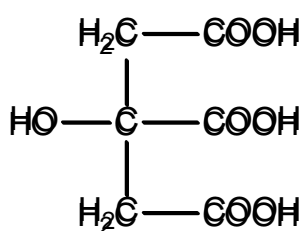
Рицинолева кислота



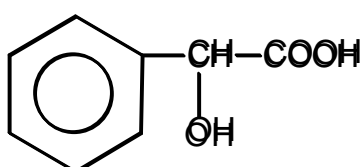
Монооксибурштинова або яблучна кислота
(двоосновна, триатомна)



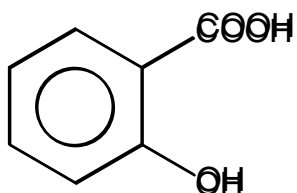
Діоксибурштинова або винна;
2,3-діоксибутандіова кислота (двоосновна, чотириатомна)



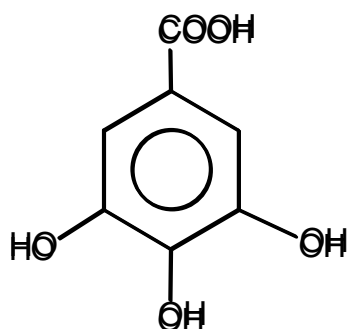
Лимонна кислота (триосновна, чотириатомна)



Фенілоксиоцтова кислота або мигдальна



Орто-оксибензойна або саліцилова кислота



3,4,5-триоксибензойна кислота або галова

Ізомерія гідроксикислот залежить від будови карбонового скелету і положення функціональних груп. Крім структурних ізомерів гідроксикислоти мають стереоізомери (просторові ізомери). Для них характерною є оптична або дзеркальна ізомерія.

Ізомерія винних кислот. Неактивна форма винної кислоти називається *мезовинною кислотою*. Для винних кислот можливе існування двох оптичних антитиподів, їх рацемічної суміші і неактивної мезовинної кислоти. Мезовинна кислота має елемент симетрії — площину симетрії.

Уявлення про *діастереомери*.

Способи добування гідроксикислот

- гідроліз α -галогензаміщених карбонових кислот;
- гідратація ненасичених кислот;
- добування з альдегідів і кетонів (ціангідринний або оксикарбонільний синтез);
- окиснення діолів;
- відновлення оксокислот тощо.

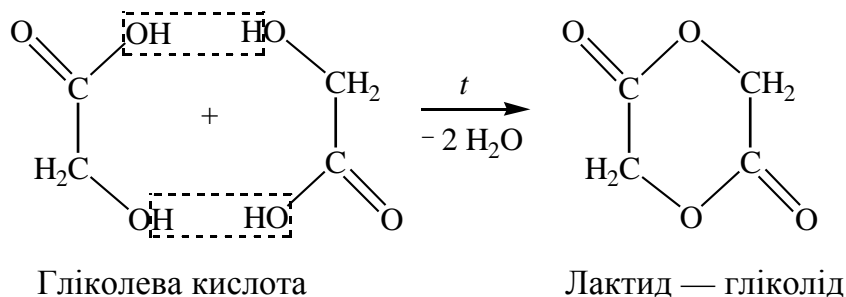
Фізичні та хімічні властивості гідроксикислот

Гідроксикислоти вступають у більшість хімічних реакцій, характерних для кислот (наявність групи —COOH) і спиртів (група —OH). Будова карбонового радикалу теж впливає на їх хімічну поведінку — ароматичні гідроксикислоти вступають у багато перетворень, характерних для відповідних похідних бензену (бензолу).

Специфічні реакції гідроксикислот

Для гідроксикислот характерні специфічні реакції, зумовлені наявністю двох функціональних груп і їх взаємним впливом. До таких реакцій, які дозволяють розрізняти α -, β -, γ -, δ -гідроксикислоти, відносяться реакції, що перебігають із виділенням води в умовах нагрівання.

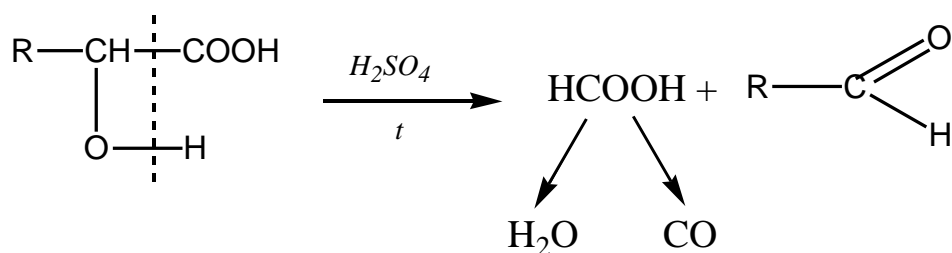
α -гідроксикислоти за умов нагрівання легко відщеплюють воду, причому в реакцію вступають дві молекули гідроксикислоти, утворюючи циклічний естер (шестичленне кільце). Ці сполуки називають лактидами.



β -гідроксикислоти дуже легко відщеплюють воду, утворюючи етиленовий зв'язок (α -, β -ненасичені кислоти).

γ і δ -гідроксикислоти відщеплюють воду від однієї молекули кислоти і утворюють сполуки, які називають лактонами.

Характерною реакцією тільки для α -гідроксикислот є розклад їх за умов нагрівання з мінеральними кислотами:



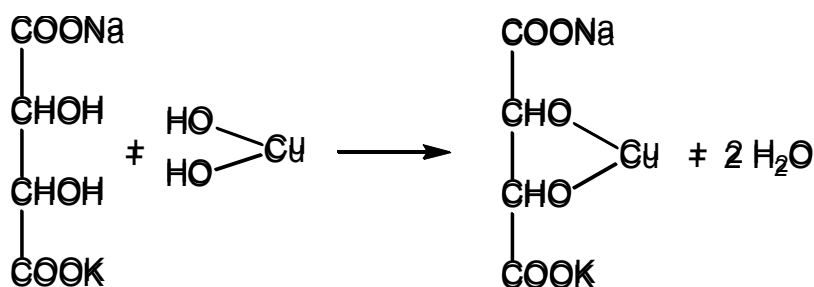
У результаті утворюється альдегід (або кетон) і мурашина кислота.

Окремі представники гідроксикислот

Гліколева (оксиоцтова), молочна (α -оксипропіонова), β -оксимасляна, рицинолева кислоти.

Яблучна, винна кислоти. Лимонна кислота і її розклад за умов нагрівання у присутності сульфатної кислоти. Мигдальна кислота.

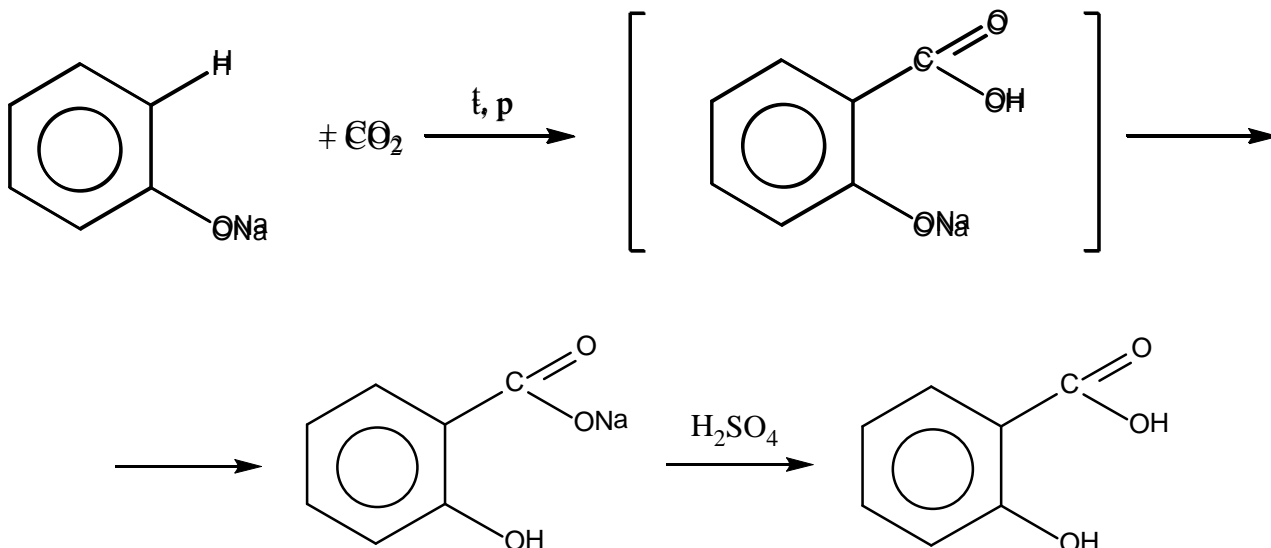
Реактив Феллінга — розчин темно-синього кольору:



Реактив Феллінга

Фенолокислоти — похідні ароматичних кислот, в яких атом Гідрогену в бензольному ядрі заміщено на гідроксигрупу.

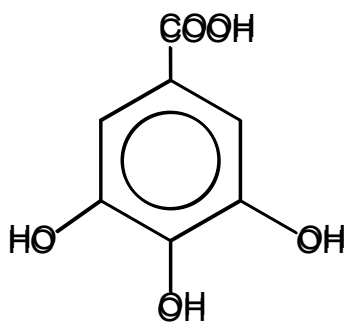
Найпростішим представником є *орто*-оксибензойна або саліцилова кислота. Саліцилову кислоту одержують дією карбон(IV) оксидом на сухий натрій фенолят за умов нагрівання під тиском (синтез Кольбе):



Саліцилова кислота за умов швидкого нагрівання може декарбоксілюватися (реакція, зворотна одержанню), як феноли з FeCl_3 дає фіолетове забарвлення.

Саліцилова кислота виявляє антисептичні, протиревматичні та жарознижуючі властивості. Подібні властивості характерні й похідним саліцилової кислоти: натрій саліцилату (сіль), ацетилсаліцилової кислоти (естер) — аспірину. Фенілсаліцилат або салол (феніловий естер саліцилової кислоти) — у медицині використовують як дезінфікуючий засіб при деяких кишкових захворюваннях. *n*-аміносаліцилова кислота (ПАСК) — цінний протитуберкульозний препарат.

Галова кислота. Танін, уявлення про дубильні речовини.



Галова кислота

Галова кислота міститься у чаї (6...19%), каві (до 8%). Галову кислоту використовують як сильний відновник, а також для виготовлення фарб (чорнил) тощо.

Галова кислота сама або у вигляді похідних (естери, глюкозиди) входить до складу природних дубильних речовин (танін, дубова кора, чорнильні горішки дубу, листя дубу тощо).

Література: [2] – с.199-226.

ТЕМА 6 ВУГЛЕВОДИ

6.1 МОНОСАХАРИДИ

Лекція №17, 18 (4години)

Лекція №17 Моносахариди

1. Загальна характеристика і класифікація вуглеводів
2. Будова моносахаридів
3. Циклооксотавтомерія моносахаридів
4. Способи добування моносахаридів

Ключові поняття і терміни: *вуглеводи (гліциди), моносахариди, полісахариди, альдози, кетози, мутаротація, оксоформа (карбонільна, лінійна, відкрита), циклічна форма (окисна, напівацетальна, глікозидна), структури Хеуорзса, циклооксотавтомерія, епімери, аномери, карбонільно-ендіольна таавтомерія, глюкоза, галактоза, маноза, фруктоза, рибоза, арабіноза, ксилоза, дезоксирибоза, аскорбінова кислота*

Загальна характеристика і класифікація вуглеводів

Назва «вуглеводи» виникла на основі аналізу перших відомих представників цієї групи сполук (1844р. — Карл Шмідт). Сучасна назва — гліциди.

Біологічне значення і технічне використання вуглеводів. Вуглеводи входять до складу всіх рослинних клітин. На долю вуглеводів припадає біля 80% сухої речовини рослин і біля 20% — у тваринних клітинах. Утворення вуглеводів у рослинних організмах є результатом фотосинтезу, до найважливіших продуктів якого відноситься крохмаль і сахароза (буряковий або тростинний цукор).

Вуглеводи покривають більшу частину потреби людського організму в енергії. Вуглеводи, які утворюють основу рослинних клітин (клітковина), мають велике народногосподарське значення: широко використовуються в текстильній промисловості, деревопереробній, у виробництві вибухових речовин тощо.

Класифікація вуглеводів. Моносахариди або прості вуглеводи, складні вуглеводи або полісахариди. Номенклатурне значення вуглеводів — «оза». Альдози, кетози. Низькомолекулярні та високомолекулярні полісахариди.

Прості вуглеводи, моносахариди (монози) — вуглеводи, які гарно розчиняються у воді з утворенням істинних розчинів, солодкі за смаком, оптично активні і головне — подальшому гідролізу не піддаються.

Більшість цих речовин має склад, що відповідає загальній формулі $C_nH_{2n}O_n$. Найпоширенішими у природі моносахаридами, які мають найбільше біологічне і промислове значення, є гексози. Важливе значення також мають пентози.

Будова моносахаридів

Мають нерозгалужений карбоновий скелет. Є представниками багатоатомних спиртів, а також містять альдегідну або кетонну групу. Характерне неоднакове розміщення гідроксигрупи біля асиметричних атомів Карбону.

Просторова конфігурація моносахаридів. D- і L-ряди. Для альдогексози, яка має чотири асиметричних атоми Карбону, кількість стереоізомерів, згідно формули $N = 2^n$, дорівнює $2^4 = 16$.

Формули моносахаридів записують зверху донизу; зверху записують найбільш окиснену групу. Нумерацію ланцюга прийнято проводити, починаючи від альдегідної групи у альдозах, а в кетозах — починаючи від того кінця ланцюга, до якого ближче кетогрупа.

Приклади гексоз, які мають найбільше значення:

Альдогексози			Кетогексоза
Глюкоза	Маноза	Галактоза	Фруктоза

Конфігурація визначається за нижнім асиметричним атомом Карбону. Тобто, всі наведені речовини відносяться до D-ряду.

Ряд хімічних реакцій підтверджує таку будову моноз. Так, альдогексози дають реакцію срібного дзеркала, приєднують HCN , реагують із фенілгідрозином. Усі моносахариди розчиняють осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що, як відомо, є характерним для багатоатомних спиртів. Але вивчення властивостей моносахаридів поступово супроводжувалося накопичуванням фактів, які не можна було пояснити цими — карбонільними формулами.

Нижче наведені ці факти:

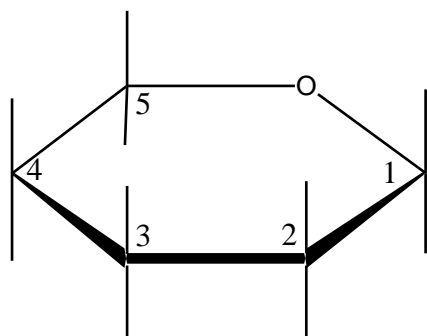
1. Відсутність деяких реакцій на альдегідну групу (моносахариди не реагують із натрій гідросульфідом, не дають забарвлення з фуксинсірчистою кислотою).
2. Для них характерна мутаротація в розчині, тобто кут оберту площини поляризації свіжовиготовлених розчинів моносахаридів із перебігом часу змінюється, доки не досягне деякого постійного значення.
3. Кількість діастереомерних моносахаридів була вдвічі більша, ніж це випливало із кількості асиметричних атомів Карбону.
4. Особливі властивості однієї із гідроксильних груп — в умовах дії спиртів чи кислот угруповання етерів та естерів утворюються тільки з однією спиртовою групою.

Перелічені експериментальні дані змусили вчених дійти висновку, що моносахариди існують не тільки у вигляді наведених вище нециклічних оксоформ, але й у вигляді циклічних форм, зв'язаних між собою таутомерними перетвореннями.

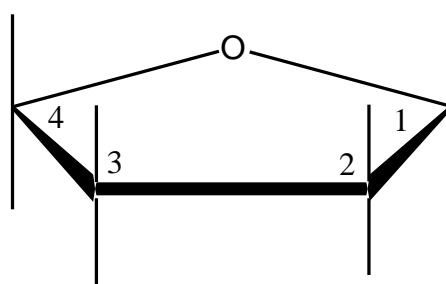
Уперше подібне припущення було висунуте А.А. Коллі, а далі розвинуте в роботах Толенса, Скраупа, Е.Фішера, Хеуорзса. Нині існування циклічних форм остаточно доведено. Циклічні форми називають також окисними або півацетальними.

Структури Хеуорзса. У 20-х роках ХХ сторіччя Хеуорзс запропонував новий спосіб умовного перспективного зображення структур моносахаридів, який наглядно враховував взаємне просторове розміщення гідроксильних груп. Згідно його пропозиції, циклічну форму моносахариду умовно вважають плоскою. Для зображення на папері її подумки розміщують таким чином, щоб оксигеновий атом піранозного кільця знаходився на найбільшій відстані від очей спостерігача праворуч (у фуранозного кільця — посередині), а карбоновий ланцюг був би повернений випуклою стороною до спостерігача.

Нумерацію ланцюга ведуть за ходом годинникової стрілки, починаючи праворуч від атому Оксигену:



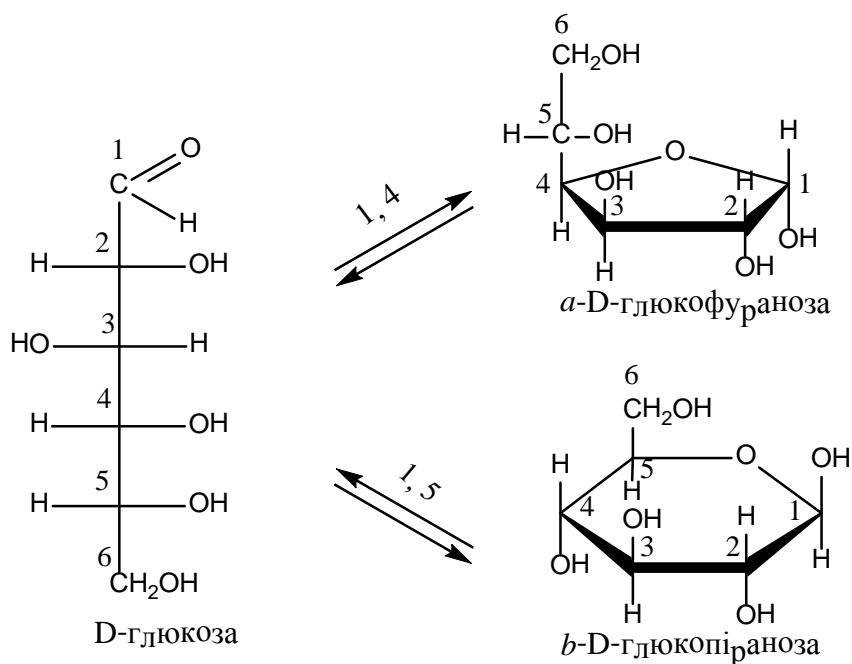
Піранозна форма



Фуранозна форма

Замісники, які в проекційній формулі (лінійній-оксо формі) знаходяться праворуч від карбонового ланцюга, розміщують знизу під умовно плоским кільцем формули Хеурзса. А ті замісники, які знаходяться ліворуч в оксоформі — розміщують зверху. Кінцеву (останню за нумерацією) CH_2OH -групу в карбоновому ланцюгу розміщують над площиною кільця у формулі Хеурзса, якщо атом, з яким вона сполучена, має D-конфігурацію і знизу, якщо він має L-конфігурацію.

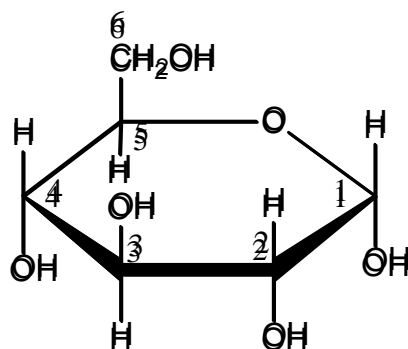
Циклічні (напівацетальні) форми альдогексоз побудовані за рахунок взаємодії між альдегідною та спиртовою групою, які знаходяться на відстані 1–4 або 1–5, при цьому утворюються фуранозні та піранозні форми:



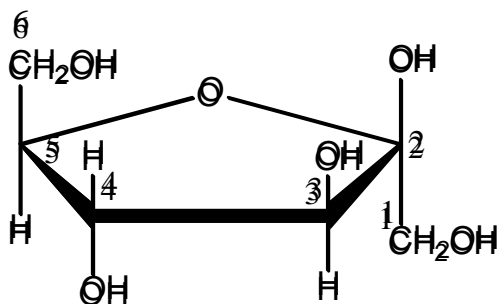
При першому атомі Карбону, який теж стає асиметричним, утворюється гідроксил, який називають напівацетальним або глікозидним. У залежності від його

го розміщення утворюються α - і β -аномери. Зазначений гідроксил першого атому Карбону є найбільш активним у хімічному відношенні.

Нижче наведені формули Хеуорза для D-глюкози і D-фруктози



α -D-глюкопіраноза



β -D-фруктофураноза

Циклооксотавтомерія моносахаридів

Таутомерія моносахаридів у розчині — це так звана кільцево-ланцюгова або оксо-окситаутомерія. Встановлення таутомерних перетворень дозволило пояснити ті дані експерименту, які суперечили більш раннім уявленням про будову моносахаридів.

Карбонільно-ендіольна таутомерія епімерних маноз. Епімерами є D-глюкоза, D-маноза, D-фруктоза, тому що їх будова відрізняється тільки будовою двох перших атомів Карбону. Ці моносахариди здатні до взаємного таутомерного перетворення в лужному середовищі.

Способи добування моносахаридів

- із природних полісахаридів за рахунок їх гідролізу;
- окиснення багатоатомних спиртів (гекситів);
- альдольна конденсація;
- зростання або скорочення карбонового ланцюга.

Література: [2] с. 33-334, [3] с. 501-509.

Лекція 18 Хімічні властивості моносахаридів

1. Реакції карбонільної групи
2. Реакції гідроксильних груп
3. Реакції у напівацетальній формі
4. Бродіння моносахаридів
5. Окремі представники гексоз і пентоз. Аскорбінова кислота

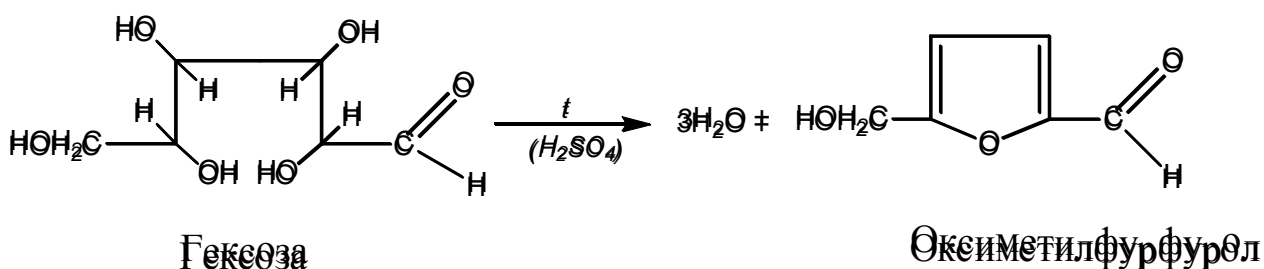
Ключові поняття і терміни: *реакції в оксоформі, реакції у напівацетальній формі, реакція Подобєдова-Моліша, реакція з реактивом Феллінга, ацилюючі, алкілюючі засоби (агенти), озазони, глікозиди, бродіння (спиртове, молочнокисле, маслянокисле, лимоннокисле)*

Будь-який представник моносахаридів існує одночасно у вигляді декількох таутомерних форм, тому вони можуть виявляти властивості спиртів, карбонільних сполук і циклічних напівацеталей. Розглядаючи різні реакції сахарів, треба наводити формулу тільки тієї таутомерної форми, яка безпосередньо бере участь у даній реакції.

Реакції карбонільної групи

(реакції в оксоформі)

Загальна реакція на вуглеводи (реакція Подобєдова-Моліша). Під дією концентрованої сульфатної кислоти пентози утворюють фурфурол, а гексози — оксиметилфурфурол. Ці сполуки з α -нафтолом дають продукти конденсації фіолетового кольору:



Окиснення моносахаридів. Моносахариди легко окиснюються. У залежності від умов одержують різні продукти — -онові, -арові, -уронові кислоти. Реакція з реактивом Фелінга.

Відновлення моносахаридів — утворення багатоатомних спиртів — гліцитів.

Реакції приєднання. Приєднання синильної кислоти.

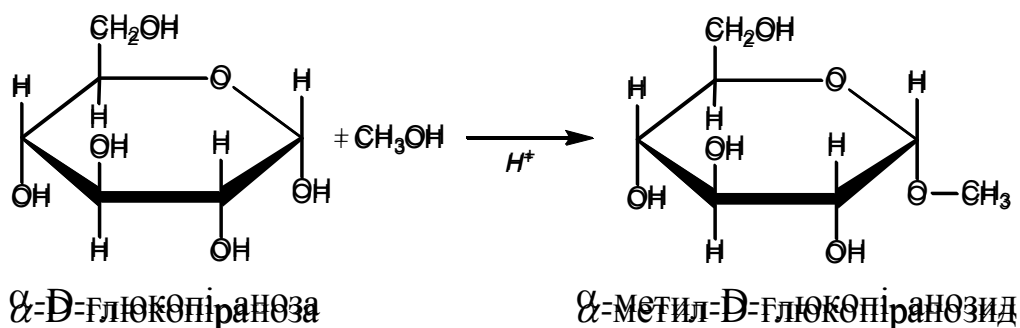
Реакції заміщення. Взаємодія з гідроксиламіном, фенілгідразином, утворення озазонів.

Реакції гідроксильних груп

Розчинення осаду купрум(II) гідроксиду — якісна реакція на багатоатомні спирти.

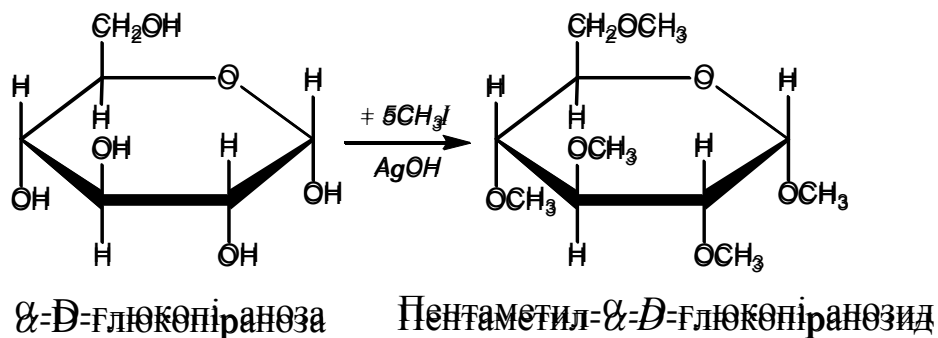
Реакції у напівацетальній формі

Утворення глікозидів. Якщо на монози подіяти спиртом, який є слабким алкілюючим засобом, то утворюється монопохідне вуглеводу — етер за напівацетальним гідроксилем, який можна розглядати як повний ацеталь. Такі похідні мають назву глікозидів. Глікозиди утворюються заміщенням атому Гідрогену напівацетального гідроксилу моносахариду на радикал. У повній назві глікозидів враховується назва радикалу і таутомерної форми моносахариду. Наприклад:



Глікозиди на відміну від етерів піддаються гідролізу під дією мінеральних кислот.

Дією сильних алкілюючих засобів (галоїдних алкілів R-I) одержують повні етери:

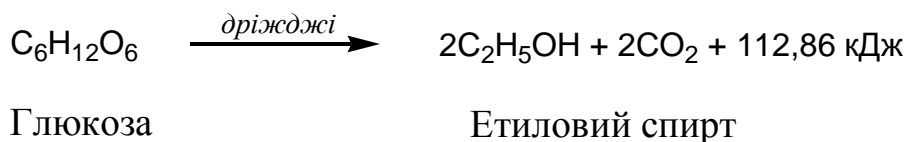


Утворення естерів. Під дією кислот — слабких ацилюючих засобів утворюються естери тільки за напівацетальним гідроксилем. Під дією сильних ацилюючих засобів, таких як ангідриди або галогенангідриди кислот, утворюються естери за всіма п'ятьма гідроксигрупами.

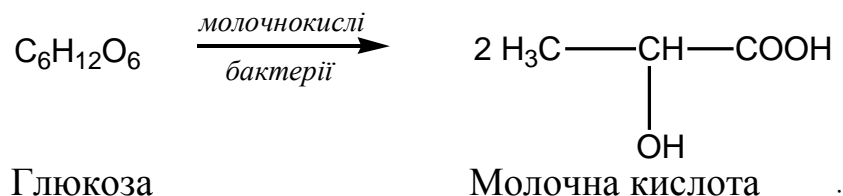
Бродіння моносахаридів

Бродінням називається складний процес розкладання моносахаридів під впливом різних мікроорганізмів, який у більшості випадків супроводжується виділенням газоподібних речовин (CO_2 , H_2 та інших).

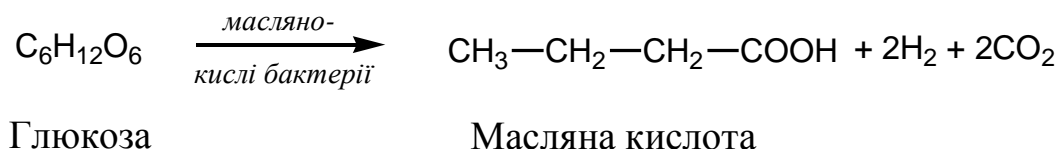
Спиртове бродіння:



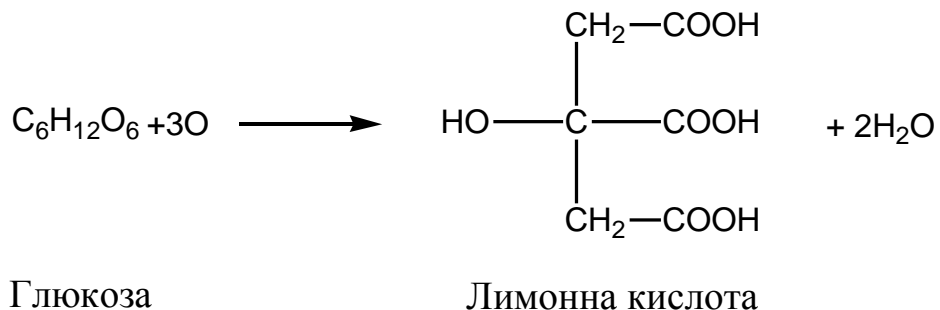
Молочнокисле бродіння:



Маслянокисле бродіння:



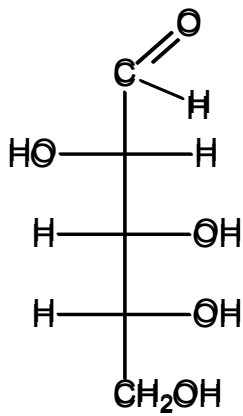
Лимоннокисле бродіння:



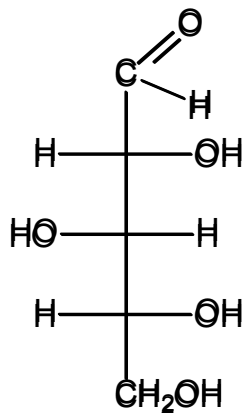
Окремі представники гексоз і пентоз. Аскорбінова кислота

Гексози: глюкоза, галактоза, маноза, фруктоза.

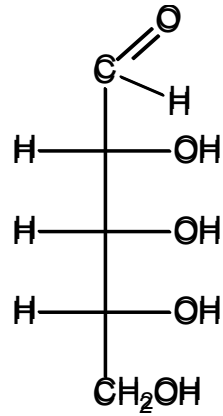
Пентози: рибоза, арабіноза, ксилоза, дезоксирибоза.



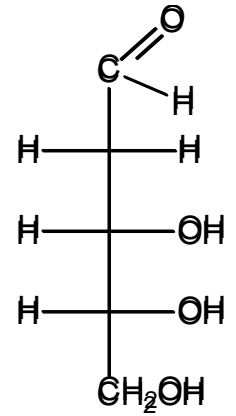
D-арабіноза



D-ксилоза



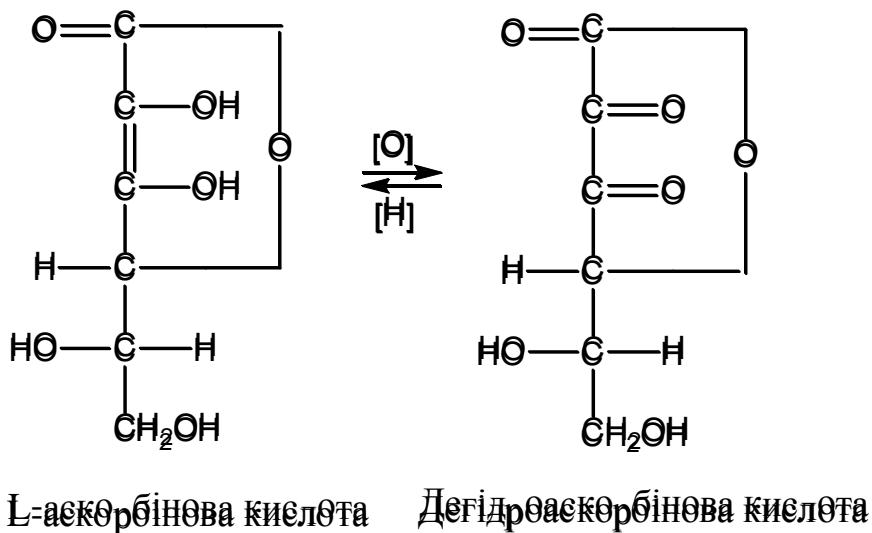
D-рибоза



D-дезоксирибоза

Аскорбінова кислота — вітамін С. Міститься у лимонах, свіжих ягодах, апельсинах, чорній смородині, свіжій капусті, цибулі, плодах шипшини, червоному перці тощо. Має протицинготні властивості. Сировиною для одержання аскорбінової кислоти є глюкоза.

Аскорбінова кислота — сильний відновник і легко окиснюється навіть слабкими окисниками, перетворюючись на дегідроаскорбінову кислоту, яка в умовах відновлення знову утворює аскорбінову кислоту:



Література: [1] с.45-57; [3] с.532-540.

6.2 ОЛІГОСАХАРИДИ

Лекція 19 (2 години)

1. Полісахариди, їх розподіл на цукроподібні (олігосахариди) і нецукроподібні
2. Поширення у природі та загальна характеристика дисахаридів. Одержання дисахаридів із природних джерел
3. Фізичні та хімічні властивості дисахаридів
4. Окремі представники дисахаридів, їх значення і використання
5. Уявлення про глікозиди
6. Хімізм перетворень дисахаридів в умовах нагрівання

Ключові поняття і терміни: *полісахариди, цукроподібні (олігосахариди), нецукроподібні, дисахариди, мальтоза, целобіоза, лактоза, генціобіоза, сахароза, трегалоза, відновлюючі і невідновлюючі дисахариди, інверсія сахарози, глікозиди, аглікони, амідгалін, трисахариди, рафіноза, тетрасахариди, стахіоза, розклад сахарів, бродіння, карамелізація, меланоїдиноутворення*

Полісахариди, їх розподіл на цукроподібні (олігосахариди) і нецукроподібні

Поширення у природі та загальна характеристика дисахаридів. Одержання дисахаридів із природних джерел

Дисахаридами називаються сахароподібні складні вуглеводи, молекули яких, приєднуючи воду, розщеплюються на дві молекули моносахаридів. Їх називають також біозами.

Моносахариди входять до складу дисахаридів у циклічних напівацетальних формах і сполучаються одна з одною із утворенням між молекулами зв'язку за рахунок відщеплення молекули води від гідроксильних груп. Отже, всі дисахариди мають одну брутто-формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

В утворенні зв'язку між моносахаридами обов'язково бере участь від однієї молекули — глікозидний гідроксил, а від другої — або глікозидний, або спиртовий (глікозний). У залежності від того, за рахунок яких гідроксилів виділяється вода і здійснюється зв'язок залишків моносахаридів, дисахариди, що утворюються, поділяють за характером зв'язку на глікозид-глікозиди і глікозид-глікози, а за властивостями, відповідно, на невідновлюючі і відновлюючі.

Найчастіше дисахариди одержують із природних джерел, хоча існують і синтетичні методи добування.

Фізичні та хімічні властивості дисахаридів

За будовою і хімічними властивостями дисахариди поділяють на дві групи. До першої групи відносяться дисахариди, молекули яких можна розглядати як такі, що утворені за рахунок виділення води з напівацетального гідроксилу одного моносахариду й одного зі спиртових гідроксилів іншого. Молекули цих дисахаридів мають один напівацетальний гідроксил, за рахунок якого вони здатні до цикло-ланцюгової таутомерії з одержанням альдегідної групи, схильні до мутаротації та існують у відповідних α і β -формах. Подібно моносахаридам виявляють відновні властивості — відновлюють деякі метали з їх оксидів. Такого типу дисахариди називають відновлюючими, а зв'язок між моносахаридами у їх молекулах — глікозид-глікозним. До них відноситься мальтоза, целобіоза, лактоза тощо.

Дисахариди другої групи можна розглядати як такі, молекули яких утворені з виділенням води за рахунок напівацетальних гідроксилів обох молекул. Ці дисахариди не мають жодного напівацетального гідроксилу, не відновлюють оксидів металів, не здатні до мутаротації та існують тільки в циклічних формах. Такі дисахариди називаються невідновлюючими, а зв'язок в молекулі — глікозид-глікозидним. До них відноситься сахароза, трегалоза тощо.

Дисахариди, уявляючи собою за будовою глікозиди, легко гідролізуються розведеними мінеральними кислотами і порівняно стійкі до лужного гідролізу.

Відновлюючі дисахариди виявляють властивості, характерні для карбонільної групи: мутаротують у розчинах, відновлюють фелінговий розчин, окиснюються до альдобіонових кислот, відновлюються до багатоатомних спиртів, утворюють озазони, приєднують синильну кислоту.

Дисахариди, у той же час, є багатоатомними спиртами, тому розчиняють купрум(II) гідроксид (гідроксид міді) з утворенням синього розчину.

Окремі представники дисахаридів, їх значення і використання

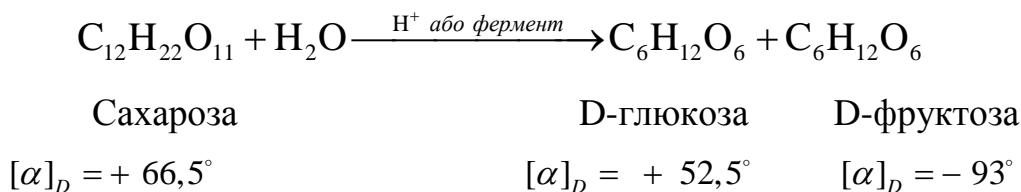
Таблиця – Номенклатура окремих дисахаридів

Тривіальна назва дисахариду	Міжнародна назва дисахариду
1	2
Відновлюючі дисахариди	
Мальтоза або солодовий цукор	4- $[\alpha$ -D-глюкопіранозидо]- α -D-глюкопіраноза
Целобіоза	4- $[\beta$ -D-глюкопіранозидо]- β -D-глюкопіраноза
Лактоза або молочний цукор	4- $[\beta$ -D-галактопіранозидо]- α -D-глюкопіраноза
Генціобіоза	6- $[\beta$ -D-глюкопіранозидо]- β -D-глюкопіраноза

1	2
Невідновлюючі дисахариди	
Сахароза	2- $[\alpha\text{-D-глюкопіранозидо}]\text{-}\beta\text{-D-фруктофуранозид}$
Трегалоза або грибний цукор	1- $[\alpha\text{-D-глюкопіранозидо}]\text{-}\alpha\text{-D-глюкопіранозид}$

Сахароза — кристалічна солодка на смак речовина, добре розчинна у воді, широко використовується в харчовій промисловості.

Гідролізуючись під дією ферментів або в кислому середовищі, сахароза перетворюється на суміш рівної кількості глюкози і фруктози:



Сахароза має правий кут обертання (+66,5°), а кінцева суміш глюкози і фруктози набуває лівого обертання (+ 52,5° – 93° = – 40,5°). Така зміна кута обертання з правого на лівий називається *інверсією* (від латинського *inversia* — перетворення). Суміш глюкози і фруктози після інверсії називають *інвертним цукром*, або штучним медом. Інвертний цукор значно солодший, ніж сахароза, тому що фруктоза має більш солодкий смак. Природним інвертним цукром є мед. Він містить приблизно 40% фруктози і 35% глюкози.

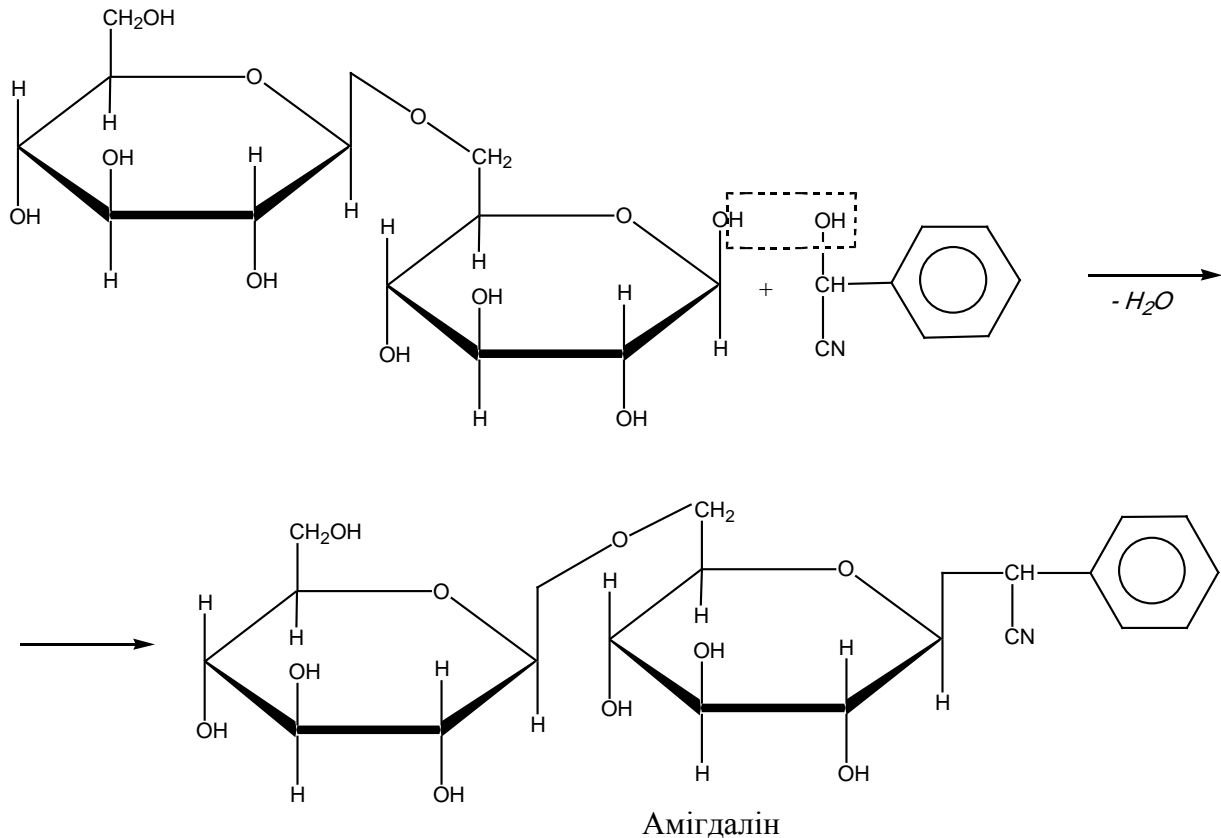
Інтенсивність солодкого смаку вуглеводів та інших речовин неоднакова. Якщо солодкий смак сахарози прийняти за 100 одиниць, то інші вуглеводи і спирт сорбіт матимуть наступні значення:

Сахароза	— 100	Фруктоза	— 173
Мальтоза	— 32	Глюкоза	— 74
Лактоза	— 16	Сорбіт	— 48

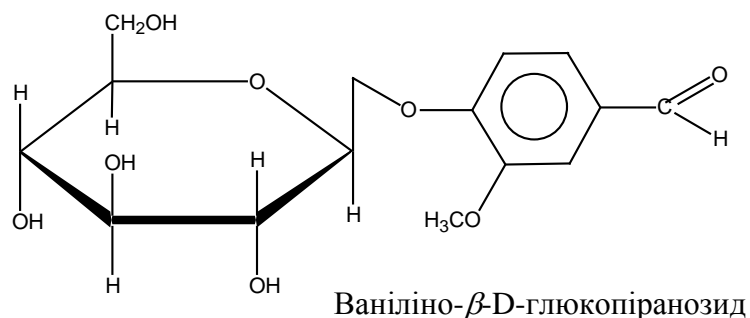
Уявлення про глікозиди

Цукри (сахара) в природі часто зустрічаються у вигляді глікозидів (циклічних ацеталей). Їх кислотний або ферментативний гідроліз відбувається із розщепленням і утворенням цукру і неуглеводного залишку — аглікону. Часто аглікони представляють собою оксисполуки жирного або ароматичного ряду. Вони нерідко є органічними отрутами.

Представником глікозидів є амігдалін, який міститься в зернах гірко мигдалю, кісточках персиків, абрикосів, слив, вишень, яблук, груш, листі лавровишні та інше. Під дією кислот або ферменту емульсину, амігдалін розкладається на дві молекули глюкози, молекулу бензойного альдегіду і синильної кислоти. Шляхом вивчення процесу гідролізу прийшли висновку, що амігдалін утворюється з генціобіози і бензальдегідціангідрину за схемою:



Глікозид ваніліну знаходиться в стручках ванілі:



Трисахариди. Рафіноза є супутником сахарози, складається з галактози, глюкози і фруктози: α ,D-галактопіранозидо-(1 \rightarrow 6)- α ,D-глюкопіранозидо-(1 \rightarrow 2)- β ,D-фруктопіранозид.

Тетрасахариди. Стахіоза: α ,D-галактопіранозидо-(1→6)- α ,D-галактопіранозидо-(1→6)- α ,D-глюкопіранозидо-(1→2)- β ,D-фруктофуранозид.

Хімізм перетворень дисахаридів в умовах нагрівання

Глибокий розклад сахарів в умовах кулінарної обробки відбувається за таких умов:

- під час виготовлення і на початковій стадії випічки дріжджового тіста;
- у процесі нагрівання цукру (рафінаду, піску) або цукрового сиропу;
- під час теплової обробки харчових продуктів, які містять редуруючі (відновлюючі) цукри і вільні амінокислоти.

У першому випадку розклад цукрів викликається процесами бродіння, у другому — дією високої температури (карамелізація), у третьому — реакціями меланоїдиноутворення.

Карамелізація. Перетворення цукру під дією високої температури в аморфну масу, більш-менш інтенсивно забарвлену в жовто-коричневий колір, називається *карамелізацією*. Нагрівання цукрів за температур, вищих 100 °C у слабкокислому або нейтральному середовищі, призводить до утворення складної суміші продуктів, властивості і склад якої змінюється в залежності від реакції середовища, різновиду і концентрації цукру, умов нагрівання та інше.

У залежності від перелічених чинників продукти зміни цукрів можуть містити: ангідриди цукрів, оксиметилфурфурол, забарвлені сполуки (гумінові речовини), кислі продукти (левулінову, мурашину, молочну кислоти) та інші сполуки (діоксиацетон, гліцериновий альдегід тощо). Найбільш вивченим є механізм перетворень глюкози.

У цілому процес карамелізації можна представити таким чином: під час нагрівання відбувається зневоднення цукрів, що призводить до утворення ангідридів й інших сполук. Вони вступають у реакції поліконденсації і полімеризації з утворенням забарвлених речовин.

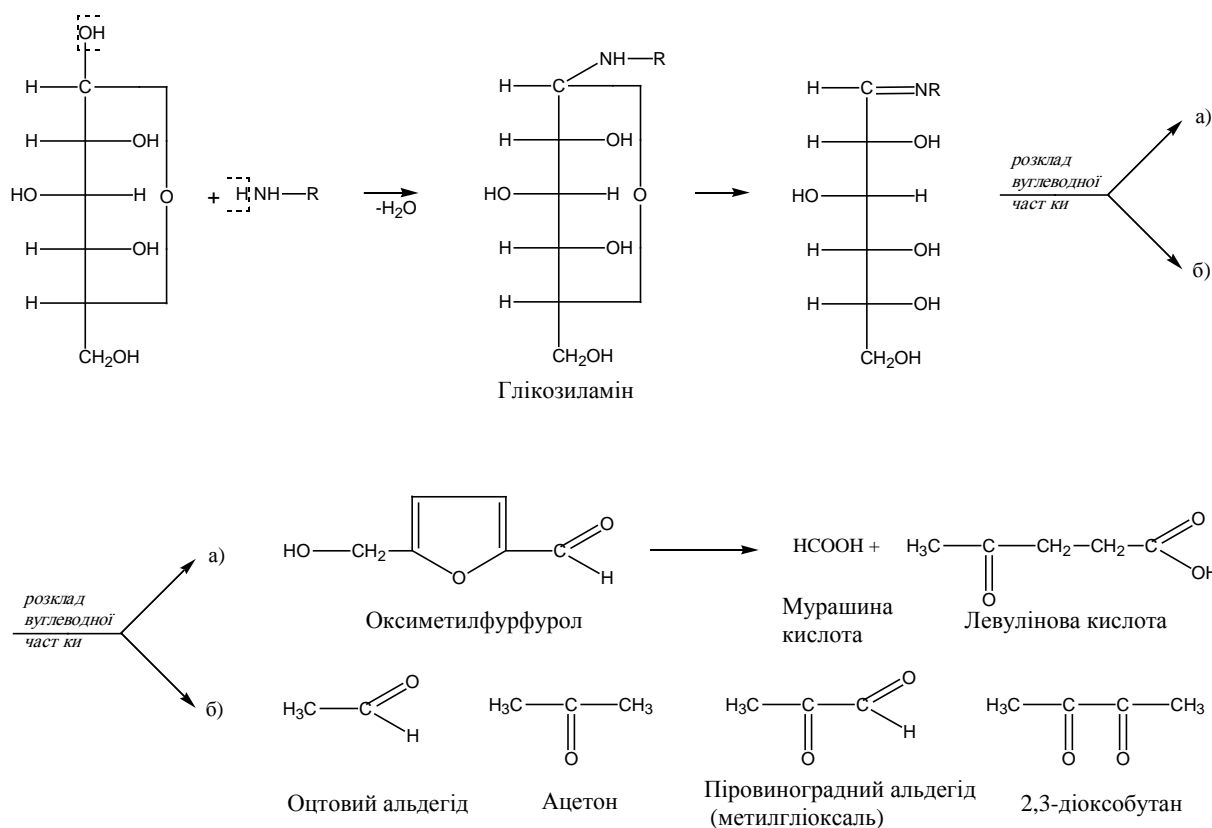
Серед продуктів карамелізації сахарози, яка нагріта до 190—200 °C, були знайдені карамелан, карамелен і карамелін. Продукти карамелізації сахарози відомі в кулінарній практиці під назвою «паленого цукру».

Реакція меланоїдиноутворення. Меланоїдинами (від грецького слова «меланос» — чорний) називають темнозабарвлені високомолекулярні продукти, які утворюються взаємодією відновлюючих вуглеводів із білками, амінокислотами та амінами.

Сумісна присутність вуглеводів і білків у харчових продуктах (м'ясо, молоко, овочі, фрукти, тісто) є глобальним явищем. Тому меланоїдиноутворення розповсюджене дуже широко. У хлібній скоринці, кірочці смаженого м'яса, риби, у рязанці, топленому молоці, солоді, пиві, вині, соках, консервах і пряниках — скрізь утворюються меланоїдини. Вони надають продукту темний колір і в значній мірі формують смак та запах продукту.

Схема меланоїдиноутворення представлена нижче.

Схема 1. Перша стадія меланоїдиноутворення - сахароамінна конденсація

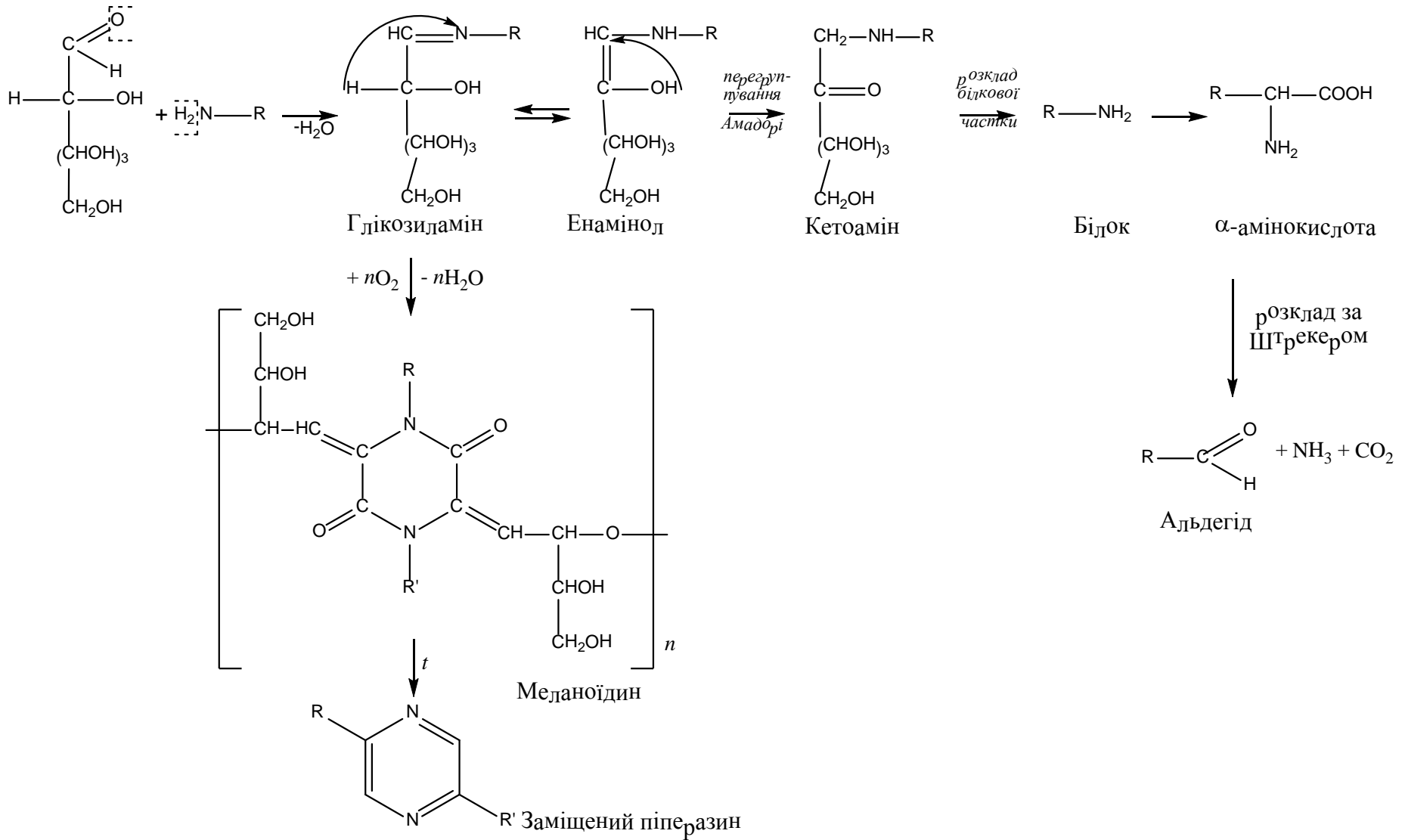


Перша стадія — взаємодія відновлюючого цукру і амінокислоти (сахароамінна конденсація). Далі — перегрупування Амадорі — ізомеризація сахароамінного комплексу. Після чого — перетворення сахарної компоненти: утворення 5-оксиметилфурфуролу, а потім левулінової і мурашиної кислот. Одночасно відбувається глибокий розклад амінокислотної компоненти (розклад за Штрекером) з утворенням альдегіду, карбон діоксиду й аміаку.

Фізіологічна дія меланоїдинів ще не з'ясована повністю.

Література: [2] с. 58—74; [3] с. 510—513.

Сучасні дані про механізм меланоїдиноутворення і будову меланоїдинів



6.3 ПОЛІСАХАРИДИ

Лекція 20 (2 години)

1. Загальна характеристика полісахаридів
2. Будова полісахаридів, поширення у природі, значення
3. Крохмаль. Будова, поширення у природі, властивості, використання
4. Глікоген, інулін. Будова, поширення у природі, властивості
5. Клітковина (целюлоза). Будова, поширення у природі, способи добування, властивості
6. Вуглеводи клітинних оболонок плодів, овочів і фруктів

Ключові поняття і терміни: *вищі полісахариди, глікозид-глікозні зв'язки, гомополісахариди, гетерополісахариди, крохмаль, амілоза, амілопектин, гідроліз, декстринізація, клейстеризація, глікоген, інулін, клітковина (целюлоза), натронний та сульфатний способи добування, реактив Швейцера, гідролізний спирт, алкаліцелюлоза, ксантогенати целюлози, інкрустуючі речовини, геміцелюлоза, лігнін, пектинові речовини, пектини, протопектин, рослинні камеді, гуміарабік*

Загальна характеристика полісахаридів

Вищі полісахариди — високомолекулярні речовини (молекулярна маса від 20000 до 1 000000 а.о.м. і вище), які містять у своїх молекулах сотні й тисячі залишків моносахаридів, у зв'язку з чим будова їх довго залишалась невивченою.

Будова полісахаридів, поширення у природі, значення

Усі полісахариди представляють собою довгі ланцюги, в яких залишки моносахаридів зв'язані між собою оксигеновими містками. Ці оксигенові містки утворені за рахунок напівацетального гідроксилу попереднього залишку моносахариду зі спиртовим гідроксилом (частіше всього з четвертим, рідше з шостим і дуже рідко з третім) другої молекули. Таким чином, у полісахаридах залишки моносахаридів зв'язані глікозид-глікозними зв'язками. Тому їх можна розглядати як поліглікозиди. Поліглікозидні ланцюги, які утворюють молекулу полісахаридів, можуть бути нерозгалуженими і розгалуженими.

Як і глікозиди (ацеталі), поліглікозиди гідролізуються кислотами і ферментами на значно простіші цукри, аж до вихідних моноз. Ті з них, які гідролізу-

ються з утворенням однієї монози, а саме вони — найбільш важливі полісахариди, називаються гомополісахаридами. А якщо утворюється суміш двох і більше моносахаридів — гетерополісахариди.

В утворенні полісахаридів можуть приймати участь як пентози, так і гексози. У першому випадку утворюються пентозани: арабани із арабінози, ксилани із ксилози і т. і., у другому випадку — гексозани. Гексозани мають найбільше значення для живих організмів. Найважливішими представниками гексозанів, побудованими із глюкози, є: крохмаль, глікоген, клітковина (або целюлоза); із фруктози — інулін. Їх загальна формула — $(C_6H_{10}O_5)_x$, де x — величина порядку сотень і тисяч.

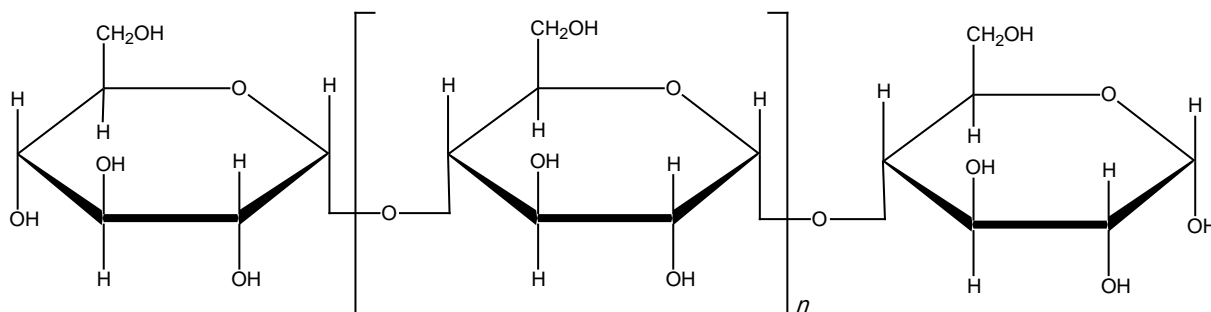
Крохмаль. Будова, поширення у природі, властивості, використання

Першим продуктом фотосинтезу є крохмаль. Він утворюється у зеленому листі рослин у вигляді зерен, які можна бачити в мікроскоп.

Будова крохмалю. Крохмаль не є однорідною речовиною. Крохмальні зерна складаються з двох частин: внутрішньої частини, яка називається амілозою і зовнішньої — амілопектину. Вміст амілози в крохмалі різного походження складає від 15 до 25%, на долю амілопектину приходить від 75 до 85%.

Амілоза — малорозгалужена молекула із ступінню полімеризації 1000—6000, що відповідає молекулярній масі 16000-1 000000. Усі глюкозні залишки зв'язані між собою α -1,4-глюкозидним зв'язком.

Приблизну будову амілози можна зобразити наступною формулою:



Амілоза має кристалічну будову, розчинна в гарячій воді, але із перебігом часу осаджується з розчинів (випадає осад). За даними рентгеноструктурного аналізу молекула амілози закручена в спіраль. У середині спіралеподібної мо-

лекули залишається канал діаметром біля 5 нм, в якому можуть розміщуватися підходящі за розміром молекули, утворюючи особливого типу комплекси — так звані сполуки включення. Однією з таких сполук є сполука амілози з йодом, яка забарвлена на синій колір:

Амілопектин теж побудований із молекул глюкози α -1,4-глюкозидними зв'язками, але ланцюги амілопектину сильно розгалужені. У точках розгалуження присутні 1,6-глюкозидні зв'язки. Між точками розгалуження в основному ланцюгу розміщується 20-25 глюкозних залишків. Молекулярна маса амілопектину порядку 10^6 .

Хімічні властивості крохмалю. Малоактивна речовина у хімічному відношенні. Із йодом за рахунок амілози дає яскраво-синє забарвлення. Найважливішими хімічними властивостями крохмалю є: гідроліз, декстринізація і клейстеризація.

Гідроліз або осахарювання крохмалю може відбуватись під час нагрівання у присутності кислот (кислотний гідроліз), а також під впливом ферментів (ферментативний гідроліз). Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза. Значення цих процесів. Використання крохмалю.

Глікоген, інулін. Будова, поширення у природі, властивості

Глікоген, або тваринний крохмаль — запасний полісахарид тварин теж є полімером α -D-глюкопіранози (наявність α -1,4- та 1,6-глюкозидних зв'язків). Але молекула глікогену більш розгалужена, ніж молекула амілопектину. Розгалуження повторюються через кожні 8-16 залишків глюкози. Ступінь полімеризації 2500-25000. Із йодом розчини глікогену дають забарвлення від винно-червоного до червоно-бурого кольорів у залежності від походження глікогену, виду тварини та інших чинників.

Інулін — запасний полісахарид рослин, побудований з залишків D-фруктози, які з'єднані β -2,1-глікозидними зв'язками. Міститься в бульбах жоржин (10-12%), в корені цикорію (10%), земляній груші та інших. Розчин інуліну йодом не забарвлюється.

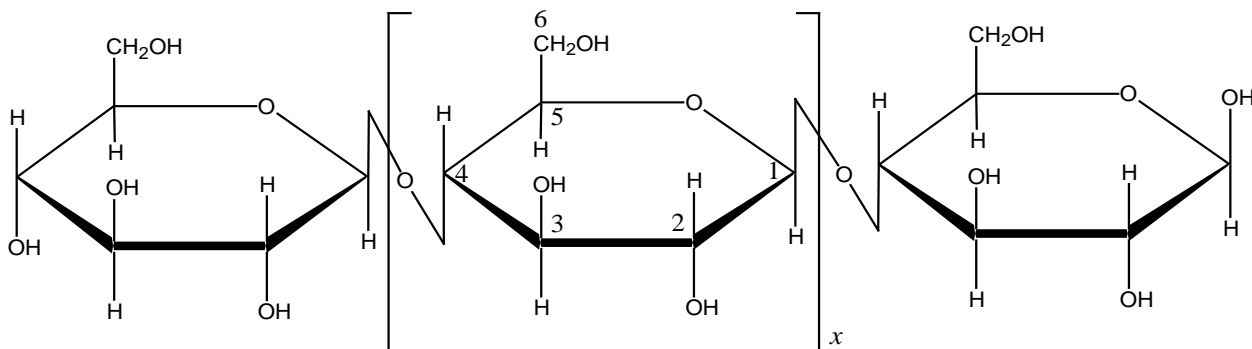
Клітковина (целюлоза). Будова, поширення у природі, способи добування, властивості

Високомолекулярний полісахарид, який входить у вигляді головної складової частини в рослинні клітини. Клітковина — опорна тканина стінок всіх рос-

линних клітин. Клітковина не переварюється в шлунково-кишковому тракті людини, але має важливе фізіологічне значення.

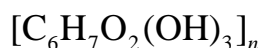
Поширення у природі, способи добування. Розповсюджена в природі та харчових продуктах. Натронний та сульфітний способи добування целюлози. Використання целюлози.

Будова. Клітковина — гомополісахарид, молекули якого складаються з довгих нерозгалужених ланцюгів, утворених залишками молекул глюкози, що зв'язані між собою β -1,4-глюкозидним зв'язком:



Ступінь полімеризації x дорівнює від 1800 до 10000, що відповідає молекулярній масі від 1 000000 до 2 000000 а.о.м. і залежить від виду рослин або способу одержання целюлози. Лінійна структура целюлози пояснює утворення таких волокнистих матеріалів, як бавовна, льон.

Кожний глюкозний ланцюг у клітковині містить три вільних спиртових гідроксили (при 2-му, 3-му і 6-му карбонових атомах). Ці гідроксильні групи виділяють у формулі клітковини:

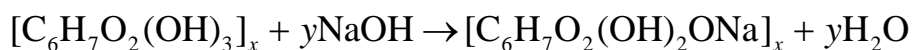


За рахунок цих вільних спиртових гідроксилів целюлоза утворює етери й естери.

Фізичні властивості. Клітковина — волокниста дуже міцна речовина, без кольору, без запаху, не дає забарвлення з йодом, гарно горить, зовсім не розчинна у воді і органічних розчинниках. Розчиняється в деяких спеціальних розчинниках, наприклад, в реактиві Швейцера (розчин гідроксиду міді в концентрованому розчині аміаку).

Хімічні властивості. Гідроліз целюлози. Гідролізний спирт.

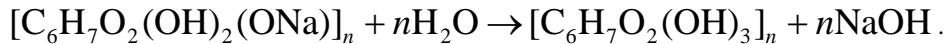
Клітковина стійка до дії лугів. У концентрованих розчинах лугів клітковина набухає, утворюючи так звану алкаліцелюлозу:



Алкаліцелюлоза

Процес обробки целюлози лугом називається *мерсеризацією*.

Алкаліцелюлоза під дією води розкладається на целюлозу та їдкі луги:



Так добувають гідратцелюлозу або регеновану целюлозу, яка вже має іншу фізичну структуру і є більш активною у хімічному відношенні.

Із естерів найбільше практичне значення мають азотнокислі, оцтовокислі естери та ксантогенат целюлози. Бездимний порошок, колодій, целулоїд. Якщо до колодію додати камфору та потім випарувати розчинник, то залишиться гнучка плівка — целулоїд, перший відомий різновид пластмаси.

Ацетилцелюлоза використовується для виготовлення штучного шовку, ксантогенати целюлози — для одержання віскозного шовку. Карбоксиметилцелюлоза — нетоксична і використовується у харчовій промисловості.

Вуглеводи клітинних оболонок плодів, овочів і фруктів

До складу вуглеводів клітинних оболонок плодів, овочів і фруктів окрім клітковини (целюлози, яка утворює «скелет» рослини), входять *інкрустуючі* речовини: геміцелюлоза, лігнін і пектинові речовини.

Геміцелюлози — вуглеводи, близькі до клітковини. Вони складаються з гексозанів $(C_6H_{10}O_5)_n$ (галактан, манан) і пентозанів $(C_5H_8O_4)_n$ (арабан, ксилан). Організмом не засвоюються. Знаходяться в насінні, горіхах, оболонках зерна та ін.

Лігнін — найважливіша інкрустуюча речовина клітковини, яка надає їй твердості.

Пектинові речовини — складні вуглеводи, які побудовані в основному з полігалактуронових кислот. Полігалактуронова кислота називається пектовою кислотою. Частково метильована за карбоксильною групою полігалактуронова кислота називається пектиною кислотою.

Пектинові речовини розповсюджені в рослинах — плодах, ягодах, овочах, листі та ін. (від 0,1 до 1%). Ці речовини неоднорідні і зустрічаються у вигляді протопектину, пектину, пектинової і пектової кислот.

Пектини — метилові естери полігалактуронової кислоти, містяться в рослинних клітинах, клітковому соку. Вони розчиняються у воді, у присутності кислоти й цукру утворюють желеподібну масу, тому широко використовуються для виготовлення желе, мармеладу, пастили.

Протопектин є складною високомолекулярною сполукою, в якій молекули полігалактуранових ланцюгів, частково естерифіковані метиловим спиртом, з'єднані між собою різними поперечними зв'язками. Ці зв'язки можуть бути:

– водневими (-O...H-) за рахунок гідроксильних груп ланцюгів;

– ангідридними (—C(=O)—O—C(=O)—) за рахунок карбоксильних груп;

– естерними (—O—P(=O)(OH)—) за рахунок фосфатної кислоти (яка присутня у складі плодів, овочів) і гідроксильних груп полігалактуранових ланцюгів;

– сольовими містками через кальцій і магній ($\text{—C(=O)—O—Ca—O—C(=O)—}$,
 $\text{—C(=O)—O—Mg—O—C(=O)—}$).

Протопектин нерозчинний у воді і є цементуючим матеріалом для клітин плодів й овочів, обумовлюючи твердість тканини. Процес дозрівання плодів, овочів тісно пов'язаний із перетворенням у їх тканинах пектинових речовин (протопектину на пектин) — вони стають м'якшими і ніжнішими.

Протопектин у процесі теплової обробки під дією гарячої води розщеплюється з виділенням полігалактуранових ланцюгів. Зв'язки, які були, руйнуються, і протопектин перетворюється на розчинний пектин.

Рослинні камеді — речовини вуглеводної природи, які виділяються у вигляді прозорих загущених мас після пошкодження рослин (механічних пошкодженнях або паталогічних процесах, що викликаються бактеріями або грибками). Такими є гуміарабік, вишневий клей.

Література: [2] с. 75-87; [3] с. 514-530.

ТЕМА 7 АМІНИ. АМІНОКИСЛОТИ. БІЛКИ

7.1 АМІНИ. АЗО- Й ДІАЗОСПОЛУКИ

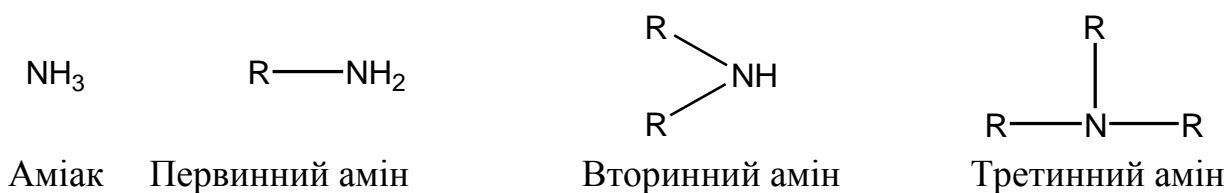
Лекція 21 (2 години)

1. Загальна характеристика амінів, їх будова, номенклатура, ізомерія
2. Способи добування амінів
3. Фізичні та хімічні властивості амінів
4. Окремі представники амінів, їх значення
5. Азо- і діазосполуки. Загальна характеристика сполук і їх будова
6. Хімічні властивості діазосполук

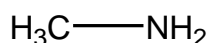
Ключові поняття і терміни: *аміни, первинні, вторинні, третинні аміни, добування, реакція Гофмана, реакція М.М. Зініна, відновлення нітрилів, оксимів, гідразонів, основи Шиффа, ізонітрильна проба, діаміни, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, анілін, аміноспирти, етаноламін, холін, ацетилхолін, азосполуки, діазосполуки, діазотування, діазокомпонент, азокомпонент, азосполучення*

Загальна характеристика амінів, їх будова, номенклатура, ізомерія

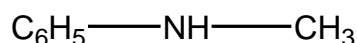
Аміни можна розглядати, як похідні амоніаку, в молекулі якого атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали. Однозаміщені похідні амоніаку називають первинними, двозаміщені — вторинними, тризаміщені — третинними амінами:



Аміни жирного та ароматичного ряду. Назви амінів будують, виходячи з назв радикалів, які входять до їх складу з додаванням слова амін:



Метиламін



Метилфеніламін (N-метиланілін)

Ізомерія амінів зумовлена ізомерією карбонового ланцюга, положенням аміногрупи в ньому та міжгруповою ізомерією.

Способи добування амінів

- дія амоніаком на галоїдні алкіли (реакція Гофмана);
- відновлення нітросполук (реакція М.М. Зініна);
- відновлення нітрилів, оксимів або гідразонів.

Фізичні та хімічні властивості амінів

Хімічна поведінка амінів зумовлюється присутністю в їх молекулі аміногрупи. Наявність вільної електронної пари біля Нітрогену дає йому можливість приєднувати протон, через це аміни, подібно до аміаку, виявляють основні властивості: утворюють гідроксиди, солі.

Взаємодія амінів із нітритною (азотистою) кислотою — якісна реакція. Реакція алкілування і ацилування. Утворення основ Шиффа. Ізонітрильна проба — дають тільки первинні аміни під час взаємодії із хлороформом у лужному середовищі. Реакція бензольного ядра в ароматичних амінах.

Окремі представники, їх значення

Діаміни — тетраметилендіамін, пентаметилендіамін. Гексаметилендіамін, синтез найлону. Анілін, його властивості; окиснення аніліну, реакції електрофільного заміщення. Аміноспирти. Етаноламін, холін, ацетилхолін.

Література: [2] с. 88-112

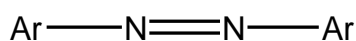
Азо- і діазосполуки. Загальна характеристика сполук і їх будова

Ключові поняття і терміни: *азосполуки, діазосполуки, азогрупа, солі діазонію, діазотати, гідроксиди діазонію, діазогідрати, реакція діазотування, реакція Зайдмеєра, азосполучення, азобарвники, метиловий оранжевий, хромофори, ауксохроми, фотометричні методи, закон Ламберта-Бугера-Бера*

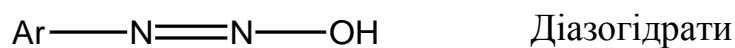
Будова азо- й діазосполук. Діазо- й азосполуки містять у молекулі азогрупу —N=N— .

У діазосполуках азогрупа з'єднана з ароматичним радикалом і будь-якою групою, яка сполучається за допомогою некарбонного атому: Ar—N=N—x , x — OH , —Cl та інші.

В азосполуках азогрупа з'єднана з двома ароматичними радикалами:



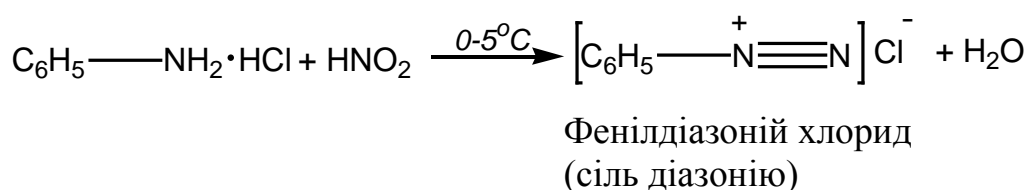
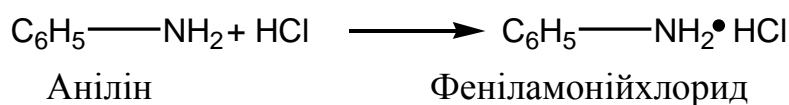
Діазосполуки існують у декількох формах:



У кислому середовищі діазосполуки знаходяться у вигляді солей діазонію, у лужному — діазотатів, а в середовищі, близькому до нейтрального — у вигляді ізомерних гідроксидів діазонію та діазогідратів.

З усіх форм діазосполук найбільший інтерес представляють солі діазонію.

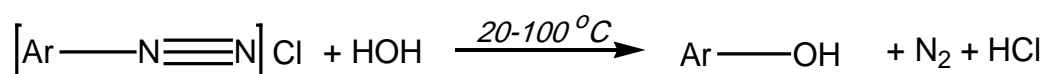
Способи добування солей діазонію. Основний спосіб добування солей діазонію — реакція діазотування: дія азотистої (нітритної) кислоти на сіль первинного ароматичного аміну в кислому середовищі за низьких температур (0-5 °С):

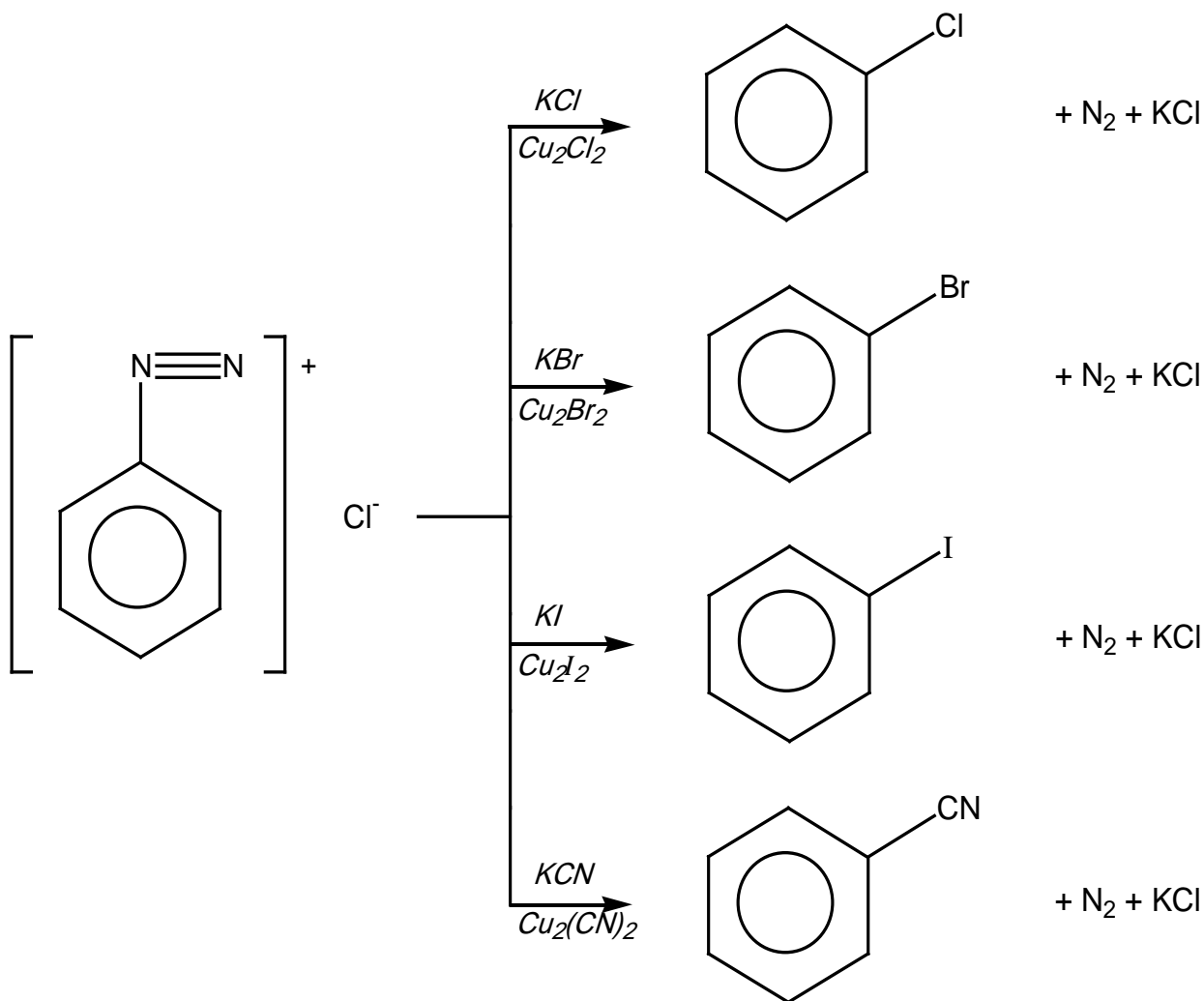


Хімічні властивості діазосполук. Реакції з виділенням азоту та без виділення азоту.

Реакції з виділенням азоту

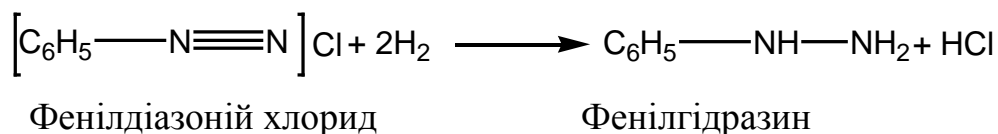
Заміщення діазогрупи на гідроксил і заміщення її на галоїди (реакція Зайдмеєра):





Реакції, які відбуваються без виділення азоту

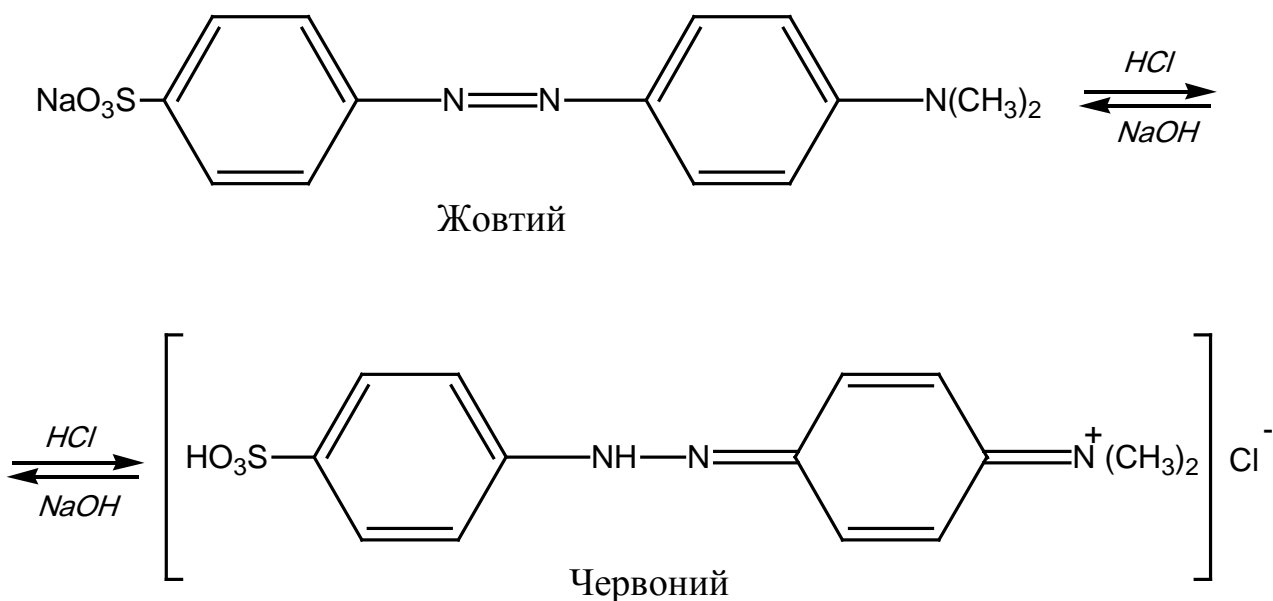
Відновлення діазосполук — утворення відповідних гідразинів:



Реакції азосполучення. Одержання азосполук, реакція азосполучення: взаємодія солей діазонію з фенолами або амінами. Первинний ароматичний амін, з якого добувають солі діазонію, називають діазоскладовою, а фенол або амін, які вводять в реакцію азосполучення, азоскладовою.

Реакція азосполучення широко використовується для одержання азобарвників.

Деякі азобарвники використовують у лабораторній практиці як індикатори. Прикладом є метиловий оранжевий, який добувають сполученням діазобензолсульфо кислоти (діазоскладова) із диметиланіліном (азоскладова):



Зв'язок між будовою та забарвленням органічних речовин. Уявлення про хромофори та ауксохроми. Уявлення про барвники для харчової промисловості. Фотометричні методи дослідження органічних сполук, харчових продуктів. Основи фотометрії. Закон Ламберта-Бугера-Бера.

Література: [2] с. 287-293

7.2 АМІНОКИСЛОТИ

Лекція 22 (2 години)

1. Загальна характеристика, класифікація, будова, ізомерія та номенклатура амінокислот
2. Способи добування амінокислот
3. Фізичні та хімічні властивості амінокислот
4. Окремі представники амінокислот

Ключові поняття і терміни: *амінокислоти, гліцин, протеїногенні α — амінокислоти, незамінні α — амінокислоти, синтез Е. Фішера, ціангідринний метод (метод Штрекера-Зелінського-Стаднікова), амфотерні властивості амінокислот, біполярний іон, ізоелектрична точка, внутрішньо-комплексні (хелатні) солі, дікетопіперазини, пептиди, пептидний зв'язок, креатин, креатинін, лактамі, поліаміди, декарбоксилювання, дезамінування, переамінування, нінгідрин, валін, лейцин, ізолейцин, треонін, метіонін, фенілаланін, триптофан, лізин, гістидин, аргінін*

Загальна характеристика, класифікація амінокислот

Амінокислотами називаються сполуки, які містять у молекулі дві функціональні групи: амінну — NH_2 та карбоксильну — COOH . Найпростішим представником цих сполук є амінокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, яку можна розглядати, як похідну оцтової кислоти.

Амінокислоти класифікують за кількістю карбоксильних груп, аміногруп, за розташуванням аміногрупи щодо карбоксильної групи.

Будова та номенклатура, ізомерія, стереоізомерія амінокислот. Протеїногенні α — амінокислоти; незамінні α — амінокислоти.

Способи добування амінокислот

- гідроліз білків (ферментативний або під дією кислот чи лугів);
- дія аміаку на галогензаміщені кислоти (синтез Е. Фішера);
- оксинітрильний або ціангідринний метод (метод Штрекера-Зелінського-Стаднікова);
- відновлення α -нітрокислот, оксимів або гідразонів α -оксокислот;
- приєднання аміаку до α -, β -ненасичених кислот.

Фізичні та хімічні властивості амінокислот

Амфотерні властивості; утворення внутрішніх солей, біполярних іонів. Ізoeлектрична точка. Утворення солей — взаємодія з кислотами і лугами.

Реакції карбоксильної групи амінокислот

- утворення солей;
- утворення галогенангідридів;
- утворення амідів;
- утворення естерів.

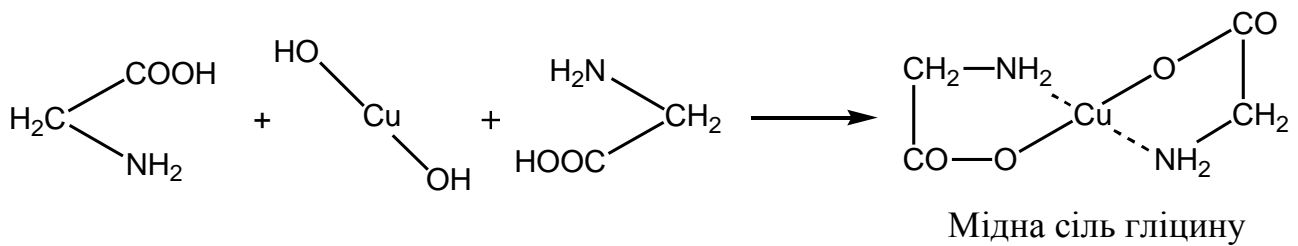
Реакції аміногрупи амінокислот

- утворення солей;
- реакції з азотистою (нітричною) кислотою;
- утворення *N*-ацильних похідних;
- алкілювання амінокислот (утворення бетаїнів).

Специфічні реакції

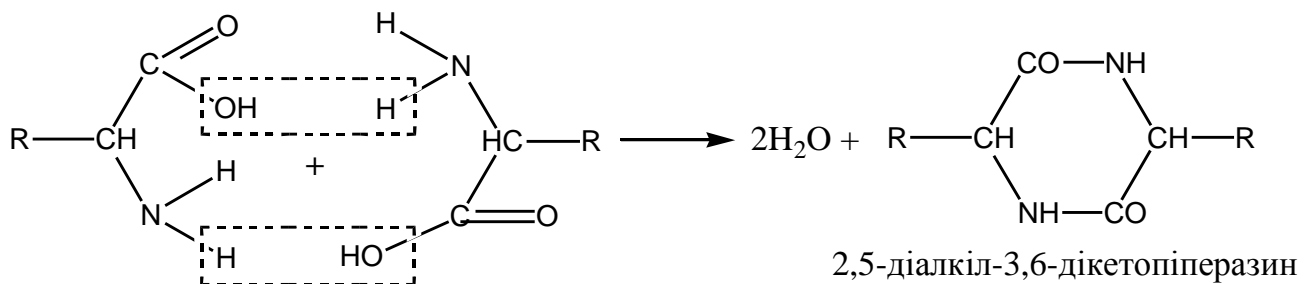
Зумовлені взаємним впливом аміногрупи і кислотної групи та їх розташуванням у молекулі.

Утворення внутрішньокмплєксних солей із катіонами важких металів:

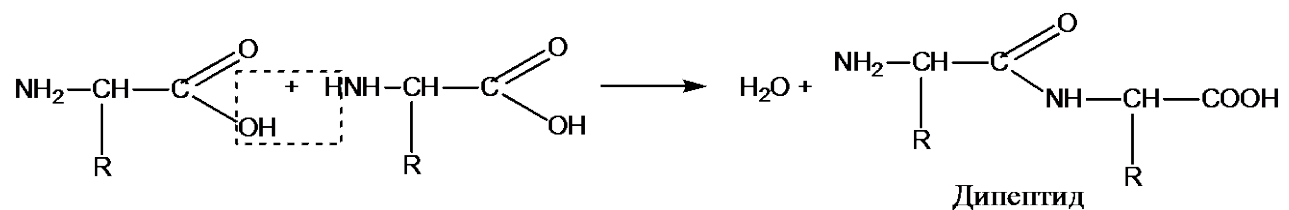


Усі α -амінокислоти утворюють характерні красиво кристалізовані, інтенсивно забарвлені у синій колір внутрішньо-комплексні (хелатні) солі купруму.

Відношення до нагрівання. Нагрівання α -амінокислот відбувається із міжмолекулярним відщепленням води і утворенням циклічних амідів — дікетопіперазинів:

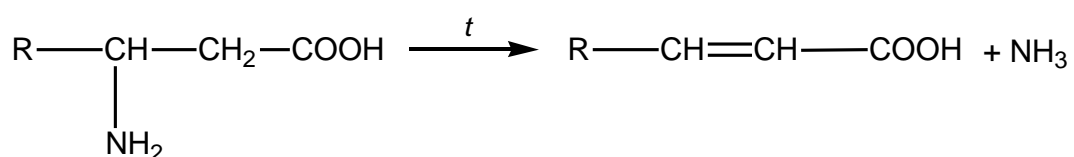


У специфічних умовах, у природних системах, α -амінокислоти реагують одна з одною за рахунок аміно- і карбоксильної групи з утворенням відкритого ланцюгу (утворення пептидів):

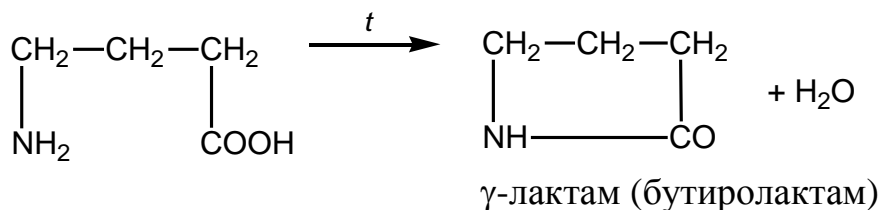


Пептидний зв'язок $-\text{CO}-\text{NH}-$, поліпептиди. Номенклатура та способи одержання пептидів. Ізоелектрична точка та гідратація пептидів. Пептиди у харчових продуктах як екстрактивні сполуки м'яса. Креатин та креатинін.

Нагрівання β -амінокислот легко відбувається із виділенням аміаку за рахунок відщеплення аміногрупи і атому Гідрогену в α -положенні з утворенням α, β -ненасиченої кислоти:



У молекулах γ - і δ -амінокислот спостерігається просторове зближення груп $-\text{NH}_2$ і $-\text{COOH}$, тому в умовах нагрівання відбувається відщеплення води і утворення циклічних амідів — лактамів:

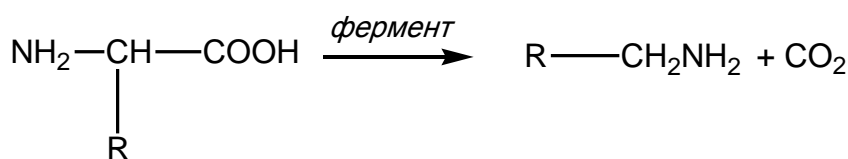


У тих випадках, коли аміногрупа в карбоновому ланцюгу знаходиться ще далі від карбоксильної групи, нагрівання супроводжується поліконденсацією (із відщепленням молекули води) за типом «голова-хвіст» (утворення поліамідів):

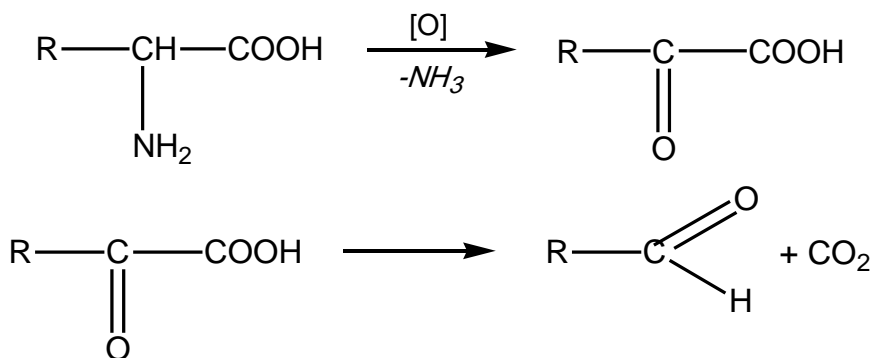


Реакції, характерні тільки для α -амінокислот:

Декарбоксілювання:



Дезамінування — в умовах ферментативного окиснення (окисне розщеплення за Штрекером):



Переамінування — під дією ферментів може відбуватись синтез амінокислот із кетокислот:



Ця реакція відбувається в організмі під час синтезу деяких α -амінокислот. Забарвлення з нінгідринном.

Окремі представники амінокислот

Найважливіші представники α -амінокислот. Незамінні α -амінокислоти: валін, лейцин, ізолейцин, треонін, метионін, фенілаланін, триптофан, лізин, гістидин, аргінін.

Інші амінокислоти: ε -амінокапронова кислота, ω -аміноетанова, o -амінобензойна (антранілова кислота), n -амінобензойна (її похідні — етиловий естер n -амінобензойної кислоти — анестезин); n -аміносаліцилова кислота.

Література: [2] с. 113-132; [3] с. 14-34

7.3 БІЛКИ

Лекція 23 (2 години)

1. Загальна характеристика білків
2. Будова, класифікація і номенклатура білків
3. Способи добування білків
4. Фізичні та хімічні властивості білків
5. Значення білків і їх використання

Ключові поняття і терміни: *білки (протеїни), біополімери, класифікація, фібрилярні та глобулярні білки, гіпотеза О.Я. Данилевського, первинна, вторинна, третинна і четвертинна структури білка, α -спіраль, синтез Фішера-Абдергальдена, синтез Мерифільда, гідратація, дегідратація, осадження, денатурація, сульфгідрильна реакція, зноіння білків, штучні волокна*

Загальна характеристика білків

Білки — складні азотовмісні (нітрогеновмісні) органічні сполуки, біополімери, молекули яких представляють собою з'єднані пептидними зв'язками у певній послідовності залишки α -амінокислот.

Білки широко розповсюджені у природі — входять до складу всіх живих організмів. Білки — найважливіші біологічні сполуки і основні споживчі речовини. Іноді одночасно з терміном «білок» зустрічається термін «протеїн».

Будова, класифікація і номенклатура білків

Склад білків. Елементарний аналіз різних білків свідчить, що складовими елементами всіх білків є наступні п'ять:

C — 50...55%

N — 15...17%

O — 21,5...23,5%

H — 6,6...7,3%

S — 0,2...2,5%

Класифікація. Через присутність різноманітних функціональних груп білки не можна віднести до якогось певного класу органічних сполук. За хімічним складом білки поділяють на дві групи — прості та складні. За фізіологічними функціями — на два класи: фібрилярні та глобулярні білки. Із фібрилярних побудовані волокна живих тканин. До них відносяться кератин (шкіра, волосся, нігті, роги, пір'я, м'язи). Глобулярні білки підтримують і регулюють життєві процеси. До них належать усі ферменти, гемоглобін — носій кисню у крові, багато гормонів, зокрема інсулін підшлункової залози.

Номенклатура. Білки мають тривіальні назви, наприклад, гемоглобін, рибонуклеаза, фібриноген та інші.

Будова молекул. Складність виділення. Гіпотеза О.Я. Данилевського (1888 р.) — амінокислоти в білках зв'язані амідним зв'язком $-\text{CO}-\text{NH}-$, який у білках отримав назву пептидного зв'язку. Трохи пізніше Гофмейстер і Е. Фішер експериментально підтвердили цю гіпотезу. Перший білок, будова якого була розшифрована — гормон інсулін (Фромажо і Сейнгер) — $\text{C}_{254}\text{H}_{377}\text{N}_{65}\text{O}_{75}\text{S}_6$. Було встановлено, що молекула інсуліну складається з двох поліпептидних ланцюгів, які зв'язані дисульфідними містками. Усього в інсуліні 51 α -амінокислота, поліпептидні ланцюги складаються з 21 і 30 α -амінокислот.

У структурі будь-якого білка є декілька ступенів ускладнення. Розрізняють первинну, вторинну, третинну і четвертинну структури білка. Будова α -спіралі (вторинна структура білка).

Способи добування білків

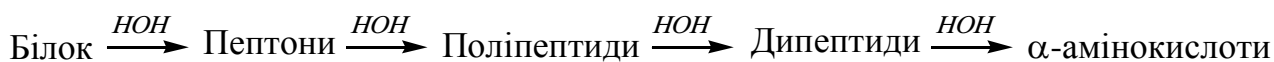
Виділення білків. Методи синтезу поліпептидів — Фішера-Абдергальдена та Мерифілда.

Фізичні властивості білків та хімічні властивості білків

Агрегатний стан, відношення до нагрівання, розчинність, гідратація, оптична активність.

Амфотерність, ізоелектрична точка.

Гідроліз:



Гідратація і дегідратація (зворотна і незворотна) білків.

Осадження (зворотне і незворотне) білків. Денатурація.

Характерні кольорові реакції на білки:

- біуретова реакція;
- ксантопротейнова реакція;
- реакція на сірку (сульфгідрильна).

Значення білків і їх використання

Уявлення про синтетичну та штучну їжу. Ще Д.І.Менделєєв передбачав можливість одержання харчових продуктів, використовуючи елементи повітря, води і землі.

Хімічну основу їжі складають 65 речовин, які поступають у кров, із них: 43-45 незамінних речовин (8-10 амінокислот, 2 жирні кислоти, 17 вітамінів, 16 неорганічних елементів), 18-20 замінних речовин (11 або 13 амінокислот, 3 моносахариди, 3 жирні кислоти, гліцерин). Синтетична їжа, яка складалася із суміші 45 незамінних речовин і 5 замінних (усього 50 замість 65), була складена американськими вченими Дж. Грінстейном і М. Уніцем для космонавтів. Але одержання у промислових масштабах повноцінних продуктів харчування із нехарчових продуктів — це питання майбутнього.

Має місце одержання деяких штучних продуктів на основі природних матеріалів: зерниста ікра; картоплепродукти (основа — крохмаль); макаронні вироби; штучні крупи (основа — білок сої, казеїн); м'ясні продукти (основа — білок сої) та ін.

Штучні волокна. Волокнисті матеріали тваринного походження (шовк, шерсть та ін.) є білковими речовинами. Велике значення мають міцні синтетичні волокна, які як і білки, мають зв'язок -CO-NH- і називаються поліамідними волокнами. Найважливіші з них: капрон — продукт поліконденсації ϵ -амінокапронової кислоти; енант — продукт поліконденсації ω -аміноенантової кислоти; найлон — продукт поліконденсації адипінової кислоти та гексаметилендіаміну.

Література: [2] с. 133-143; [3] с. 35-97;98-200

ТЕМА 8 ЛІПІДИ

8.1 ПРОСТІ ЛІПІДИ

Лекції 24, 25 (4 години)

Лекція 24 **Воски і жири**

1. Загальна характеристика, класифікація ліпідів
2. Воски. Знаходження в природі та використання
3. Жири. Будова, ізомерія, номенклатура, поширення в природі, добування
4. Фізичні властивості жирів

Ключові поняття і терміни: *ліпіди, гліцерин, ацилгліцерини, воски, жири фосфо- і гліколіпіди, сфінголіпіди, жиророзчинні пігменти (каротиноїди, хлорофіли), стерини, жиророзчинні вітаміни (А, Е, D, К), прості і складні ліпіди, циклічні ліпіди, карнаубський віск, бджолиний віск, спермацет, ланолін, насичені і ненасичені жирні кислоти, поліненасичені жирні кислоти, есенціальні кислоти, змішані тригліцериди, консистенція, рафінація, термолабільність, температури топлення, застигання, димоутворення, емульсії, в'язкість*

Загальна характеристика, класифікація ліпідів

Ліпіди — складну суміш органічних речовин — виділяють із об'єктів рослинного, тваринного та мікробіологічного походження. Ліпіди широко розповсюджені в природі. Вони є обов'язковою складовою частиною клітини, виконують роль її структурних компонентів, запасних і захисних речовин. Разом із вуглеводами і білками ліпіди утворюють основну масу органічних речовин всіх живих організмів.

Склад ліпідів надзвичайно різноманітний і залежить від їх походження (рослини, тварини, мікроорганізми), методів виділення та багатьох інших чинників.

Більшість дослідників відносять до ліпідів природні похідні вищих жирних кислот, спиртів і альдегідів, які зв'язані естерними, етерними та глікозидними зв'язками.

До ліпідів відносяться: естери триатомного спирту гліцерину і високомолекулярних жирних кислот — ацилгліцериди; воски; фосфо- і гліколіпіди, сфінголіпіди. У групу ліпідів іноді включають жиророзчинні пігменти (каротиноїди, хлорофіли), стерини, жиророзчинні вітаміни (А, Е, D, К), продукти незакінче-

ного біосинтезу ліпідів і речовини, які утворюються у результаті різноманітних перетворень ліпідів.

Класифікація. За хімічним складом ліпіди поділяють на дві групи: прості і складні. У самостійну групу виділяють циклічні ліпіди.

Найважливішими представниками простих ліпідів є воски і жири.

Воски. Знаходження в природі та використання

Воски — речовини природного походження, більша частина яких відноситься до естерів вищих карбонових кислот і вищих одноатомних первинних спиртів. До складу восків входять головним чином кислоти, які містять 24-32 атоми Карбону і спирти, карбоновий ланцюг яких складається з 14-30 атомів Карбону; містять парне число карбонових атомів і мають нерозгалужений ланцюг.

Виділені з природних джерел воски містять значну кількість домішок вільних жирних кислот, спиртів, вуглеводнів; стерини і забарвлюючі речовини.

Рослинні та тваринні воски, їх роль. Із рослинних промислове значення мають воски, які вкривають листя пальм (карнаубський віск), воски ліпідів рису і соняшнику, віск стебел льону.

Прикладами рослинних восків є естери церилового спирту $C_{26}H_{53}OH$ із церотиноювою кислотою $C_{25}H_{51}COOH$ і мірицилового спирту $C_{31}H_{63}OH$ із пальмітиноювою кислотою $C_{15}H_{31}COOH$. Віск листя тютюну складається цілком з алканів, а віск листя капусти містить до 95% алканів.

Тваринні воски вироблюються восковими залозами багатьох тварин, комах. Віск захищає тіло від дії вологи; бджоли використовують його як будівельний матеріал. До тваринних восків відносяться бджолиний віск, спермацет, ланолін.

Використання восків: як електроізоляційні покриття, в літографії і гальванопластиці; у побутовій хімії, косметиці, медицині, для виготовлення миючих засобів.

Жири. Будова, ізомерія, номенклатура, поширення в природі, добування

Природні тваринні та рослинні жири (рослинні жири називають за звичай маслами) складаються головним чином із гліцеридів — естерів гліцерину і різних органічних кислот, в основному — $C_{10} - C_{18}$. Спирт усіх природних жирів один і той же — гліцерин, тому відмінності, які характерні для жирів, залежать виключно від органічних кислот. Кислоти жирів — насичені і ненасичені.

Будова, номенклатура, ізомерія ацилгліцеринів. Природні жири — змішані триацилгліцерини. Номенклатура та ізомерія жирів. Консистенція жирів.

Поширення у природі, добування, очищення жирів. Основні методи добування жирів: віджимання, пресування нагрітого рослинного насіння під тиском; витоплювання — нагрівання тваринних тканин; екстракція — вилучення жирів за допомогою розчинників.

Очищення сирих жирів, рафінація:

- обробка рослинних олій кислотою — білки, фосфатиди, слизі коагулюють і випадають в осад;
- нейтралізація (доданої кислоти і вільних жирних кислот, присутніх у жирі);
- відбілювання на силікатах;
- дезодорація — обробка перегрітою парою $t \approx 200^\circ\text{C}$;
- виморожування — видаляються фосфатиди.

Фізичні властивості жирів

Консистенція жирів, густина жирів ($0,9 \dots 0,95 \text{ г/см}^3$). Жири легко проходять крізь найменші пори. Термолабільність жирів. Температура топлення та температура застигання, температура димоутворення. Розчинність жирів у воді, утворення емульсій. Здатність жирів розчиняти і утримувати пахучі речовини. Показник заломлення, в'язкість жирів. Угоряння жирів під час смаження.

Література: [2] с. 144-164, [3]с. 404-428, с. 452-495

Лекція 25 Псування жирів. Автоокиснення жирів

1. Хімічні властивості жирів
2. Види псування жирів
3. Схема і механізм автоокиснення жирів
4. Термоокиснення і термopolімеризація жирів. Методи контролю якості жирів
5. Антиоксиданти. Механізм дії антиокисників
6. Значення жирів як складової частини їжі
7. Фізико-хімічні константи жирів
8. Висихаючі масла. Твіни і спени. Маргарини

Ключові поняття і терміни: лужний гідроліз (омилення), моноацилгліцерини, діацилгліцерини, триацилгліцерини, гідрогенізація, саломас, переестерифікація, псування жирів, прокисання, згіркнення, осалювання, біогеохімічне і хімічне згіркнення, метилалкілкетони, автоокиснення, пероксидна теорія, механізм ланцюгової вільнорадикальної реакції, гідропероксиди, первинні і вторинні продукти

окиснення жирів, органолептичні показники, ізомеризація жирних кислот, антиокисники (інгібітори жирів), бутилоксианізол, бутилокситолуол, додецилгалат, кислотне число, число омилення, йодне число, пероксидне число, тіобарбітурове число, висихаючі масла, маргарини, твіни, спени

Хімічні властивості жирів

Гідроліз, гідрогенізація, окиснення, переестерифікація жирів.

Гідроліз або омилення жирів відбувається ступінчасто і за різних умов — у воді, розчинах лугів і кислот, у присутності каталізаторів і ферментів. Мило, тверде і рідке.

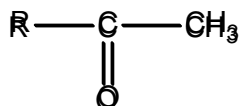
Гідрогенізація жирів — приєднання водню до залишків ненасичених кислот у жирі і перетворення рідких жирів на тверді. Саломас.

Переестерифікація жирів — спосіб одержання у відносно м'яких умовах твердих жирів з регульованим складом і властивостями шляхом проведення реакцій обміну ацилгліцеринів ацильними групами.

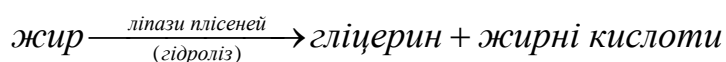
Види псування жирів

Прокисання, згіркнення, осалювання. Згіркнення жирів: біогеохімічне і хімічне.

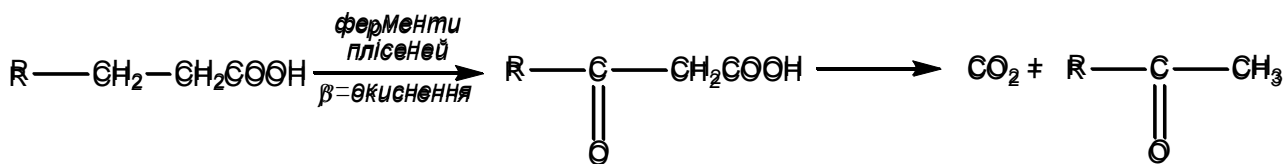
Біохімічне згіркнення жирів викликається специфічними пліснями, життєдіяльність яких затухає зі зниженням температури, посилюється в умовах середніх і повністю припиняється за високих температур. Згірклий смак визначається накопиченням метилалкілкетонів:



Вважають, що ліпази плісень спочатку викликають гідроліз жиру:



Кислоти, що утворюються, в умовах життєдіяльності плісень піддаються β -окисненню за схемою:



Жирні кислоти

β -кетокислота
(легко декарбоксилює)

Метилалкілкетон
(неприємний смак і запах)

Запобігти такого окиснення можливо в умовах низьких (холодильник) або високих температур (перетоплення).

Хімічне згіркнення перебігає в умовах контакту жиру з киснем повітря і носить назву автоокиснення жирів. Найбільшим змінам підлягають жири, які містять значну кількість залишків високоненасичених кислот. Прискорюють процеси окиснення ряд зовнішніх факторів: світло, вологість, підвищення температури, дія мікроорганізмів, наявність деяких металів (залізо, кобальт, свинець та ін.). Окиснення залежить і від величини поверхні стикання жиру з повітрям.

Схема і механізм автоокиснення жирів

В основі сучасних уявлень про механізм реакції окиснення жирів лежить висунута Бахом і Енглером пероксидна теорія. Її механізм, як ланцюгової вільно-радикальної реакції, розроблений академіком М.М. Семеновим.

Процес автоокиснення відбувається через ряд проміжних стадій. Первинний радикал молекули жиру утворюється за гомолітичного розриву зв'язку С – Н в α -положенні відносно подвійного зв'язку в жирнокислотному ланцюгу, тому що у ньому енергія менша, ніж в іншому положенні. Зокрема:

$$E_{\text{C-H}} \approx 320-350 \text{ кДж/моль} \quad \text{і} \quad E_{\text{C-H}} \approx 415-435 \text{ кДж/моль} .$$

(α -положення) (інше положення)

Вільні радикали взаємодіють із киснем повітря і утворюють пероксидні радикали, потім — *гідропероксиди* — *первинні продукти окиснення жиру*.

Гідропероксиди надалі піддаються різним перетворенням з утворенням спиртів, альдегідів, кетонів, кислот, окисиклот та ін. *Альдегіди і кетони* (оксо-сполуки) — *вторинні продукти окиснення жиру*.

Органолептичні показники, в основному, залежать від вмісту альдегідів і кетонів і меншою мірою — від окси- та карбонових кислот.

Автоокиснення пов'язане також з процесами ізомеризації подвійних зв'язків (*цис*-ізомер — на *транс*-; ізольовані подвійні зв'язки — на спряжені) і процесами полімеризації (відбувається «зшивання» як міжмолекулярне, так і внутрішньомолекулярне). В умовах термоокиснення усі ці процеси відбуваються з великою швидкістю. Окиснені жири — токсичні.

Вплив деяких металів на процеси окиснення.

Природні і синтетичні антиокисники жирів — похідні фенолів. Бутилоксіанізол, бутилокситолуол, додецилгалат. Механізм дії антиокисників (інгібіторів жирів).

Значення жирів як складової частини їжі. Із усіх харчових продуктів вони мають найбільший запас енергії. Згоряння 1 г жиру супроводжується виділенням 29,3 кДж енергії.

У жирах містяться ненасичені кислоти, які є незамінними (есенціальними). До таких кислот відносяться арахідонова, лінолева та ліноленова кислоти та ін.

Фізико-хімічні константи жирів

Кислотне число (КЧ), число омилення (ЧО), йодне число (ЙЧ), пероксидне число (ПЧ), тіобарбітурове число (ТБЧ).

Висихаючі масла. Твіни і спени. Маргарини

Явище перетворення в умовах довготривалого контакту з повітрям тонких шарів рослинних масел на пружні, тверді, прозорі плівки, називається висиханням. На основі відмінностей перебігу процесу висихання олій їх поділяють на висихаючі та невисихаючі. До останніх відносять масла, за складом аналогічні оливковому маслу та касторове масло.

Олії, що є ацилгліцеридами ненасичених кислот з двома або більше ізолюваними подвійними зв'язками, називаються висихаючими. Вони виявляють властивості ненасичених сполук і знебарвлюють бромну воду, розчин калій перманганату $KMnO_4$; приєднують Гідроген, галогеноводні тощо.

Основна роль кисню повітря під час висихання масел, що містять жирні кислоти з ізолюваними подвійними зв'язками, насамперед у тому, що він сприяє утворенню спряжених подвійних зв'язків в ацилах кислот і спричинює їх полімеризацію, можливо за рахунок впливу вільних пероксидних радикалів або гідропероксидів, які утворюються під час окиснення масла.

Таким чином висихаючі олії в умовах окиснення поглинають кисень і в них утворюються гідропероксидні групи – ООН. Після їх розкладу на вільні радикали висихаючі олії полімеризуються (тверднуть) за подвійними зв'язками й утворюють полімерну плівку тривимірної будови. На цьому ґрунтується застосування олійних фарб, основу яких складає оліфа.

Твіни і спени. Маргарини.

Література: [2] с. 157-164, [3] с. 452-495

8.2 СКЛАДНІ ЛІПІДИ

Лекція 26 (2 години)

1. Загальна характеристика, класифікація складних ліпідів
2. Загальна характеристика циклічних ліпідів
3. Загальна характеристика стероїдів
4. Загальна характеристика каротиноїдів

Ключові поняття і терміни: *складні ліпіди, фосфатиди, фосфатидні кислоти, кефаліни, серинфосфатиди, фосфоінозитиди, інозит, фосфосфінгозиди (сфінгомієліни), стероїди, циклопентанпергідрофенантрен, стерин, холестерин, каротиноїди, емульсії, емульгатори, гідрофільно-ліпофільний баланс*

Загальна характеристика, класифікація складних ліпідів

Складні ліпіди — жироподібні речовини рослинного походження, до яких відносяться: фосфатиди, фосфоінозитиди, фосфосфінгозиди.

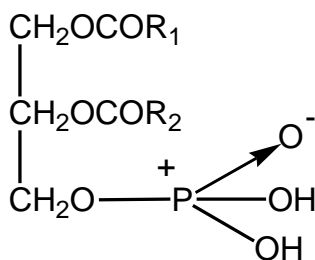
Фосфатиди, фосфогліцерини або фосфоліпіди — естери гліцерину, які утворені за участю жирних та фосфатної (фосфорної) кислот.

Фосфатна кислота, у свою чергу, може бути естерифікованою спиртами. У залежності від цього *фосфатиди* поділяють на:

- фосфатидні кислоти;
- лецитини;
- кефаліни;
- фосфосерини;
- ацетальфосфатиди.

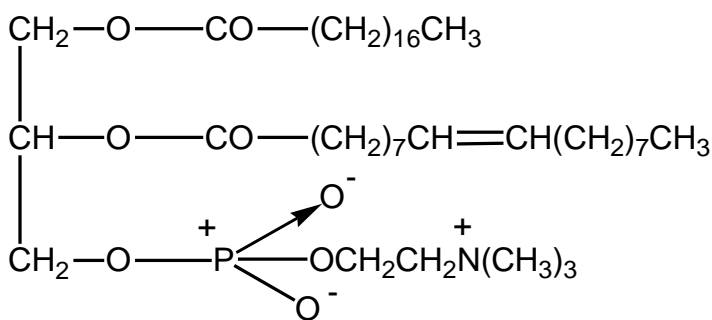
ФОСФАТИДИ (ФОСФОГЛІЦЕРИНИ)

Фосфатидні кислоти — тригліцерини, які містять два залишки вищих жирних кислот і один залишок фосфатної кислоти.



R_1 і R_2 — залишки олеїнової, лінолевої, ліноленової, пальмітинової або стеаринової кислот

Фосфатидні кислоти знаходяться в зелених частинах рослин у вигляді солей К і Na.

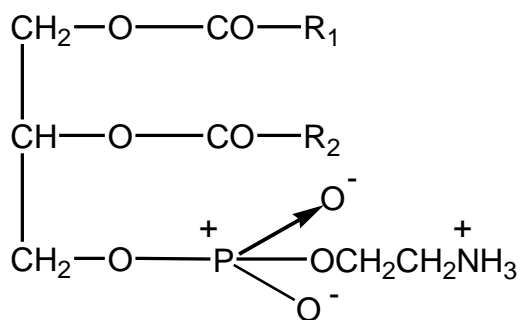


Типовий лецитин

Лецитини — гліцерини, в яких дві спиртові групи гліцерину естерифіковані, як правило, двома різними жирними кислотами, а третя група містить фосфохолінове угруповання, яке гідролізується з утворенням неорганічного фосфату і четвертинної амонієвої основи — холіну.

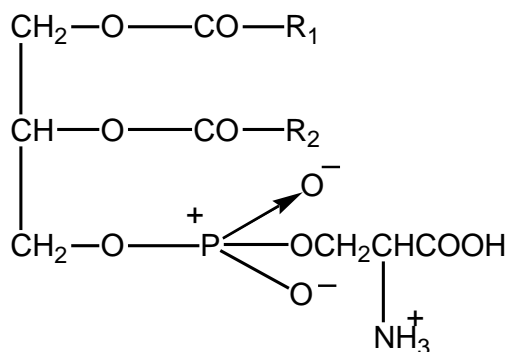
Лецитини входять до складу мозкових і нервових тканин, насіння і ростків рослин. Особливо багато лецитину в ячному жовтку (9...10%), звідки його і виділяють; є він і в молочному жирі (1,2...1,4%).

Кефаліни — естери гліцерину, побудовані за таким же принципом, що і лецитини, але до їх складу входять коламін (або етаноламін):



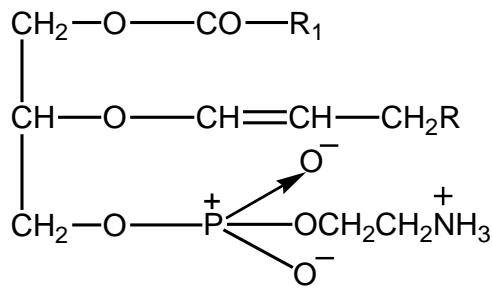
Кефаліни вперше були виділені з тканин головного мозку.

Серинфосфати або фосфатидилсерин містять амінокислоту серин:



Знаходяться в продуктах рослинного й тваринного походження, у клітинах мозку.

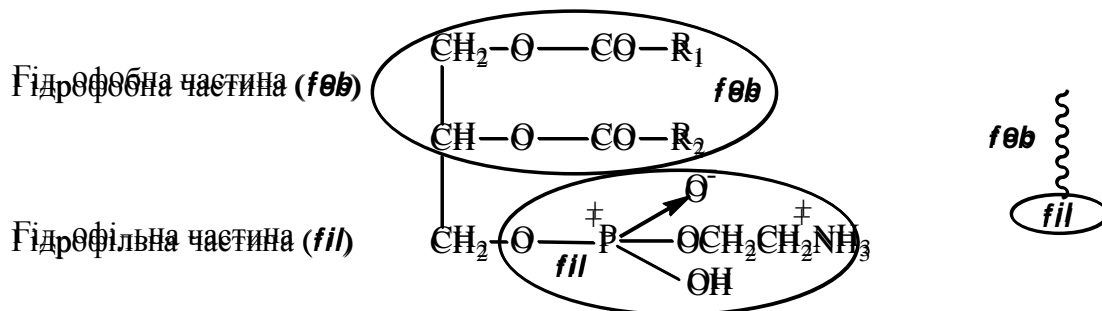
Ацетальфосфати вивчені мало. Припускають, що вони мають наступну структуру:



Гідролізуються з утворенням вищих альдегідів (пальмітинової і стеаринової кислот). Ацетальфосфатиди входять до складу ліпідів головного мозку і м'язів великої рогатої худоби.

Хімічні властивості фосфатидів (фосфогліцеринів) Найпоширеніші лецитини і кефаліни — супутники природних жирів. Вони є синергістами антиоксидантів жирів, гарні емульгатори.

Молекули фосфоліпідів дифільні за будовою і характеризуються наявністю неполярних (гідрофобних) і полярних (гідрофільних) частин:



Це зумовлює їх поведінку у водних розчинах, де вони виявляють поверхнево-активні властивості, утворюючи досить міцні поверхневі плівки на межі розділу вода (або жир)—повітря.

Поверхнево-активними властивостями зумовлено спінювання водних і жирових розчинів фосфоліпідів. Вони також стабілізують емульсії і є гарними емульгаторами: у присутності масла і води фосфатиди орієнтуються гідрофобною частиною до масла, а гідрофільною — до води, сприяючи утворенню емульсії. Організмом засвоюються тільки емульговані жири.

Властивості фосфоліпідів зумовлюються не тільки дифільним характером їх молекул, але і їх структурними особливостями. Такі групи фосфоліпідів, як фосфатидні кислоти, фосфатидилсерини, фосфатидилінозитиди здатні з'єднуватися з лужними і лужно-земельними металами внаслідок

яскраво виражених кислотних властивостей. Ці групи фосфоліпідів також утворюють сполуки з іонами важких металів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} та ін. Деякі з таких сполук гарно кристалізуються і застосовуються для видалення або очищення фосфоліпідів.

Фосфоліпідам характерна здатність до гідратації. За ступенем зниження здатності до гідратації групи фосфоліпідів можна розташувати у наступний ряд: фосфатидилхоліни (лецитини), фосфатидилетаноламіни (кефаліни), фосфатидилсерини, фосфатидилінозитиди, фосфатидні кислоти. Гідратація фосфоліпідів водою — поширений спосіб їх видалення із рослинного масла: у воді вони не розчиняються, але набухають, утворюючи слизисту масу, після чого їх відфільтровують із масла.

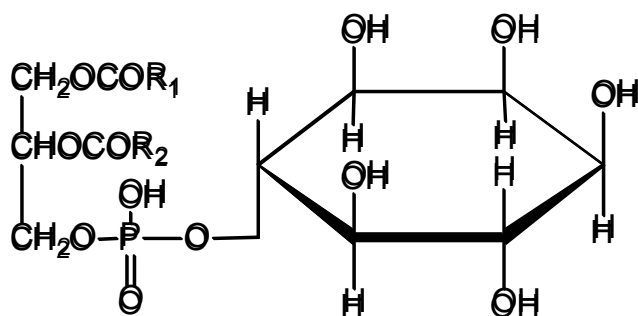
Концентрована сульфатна кислота руйнує фосфоліпіди, осмоляючи їх. Продукти осмолення в жирах нерозчинні (одна із стадій одержання рафінованої олії).

Фосфоліпіди, що містять ацили сильно ненасичених кислот, досить легко окиснюються киснем повітря, але їм приписується антиокисна дія, у відношенні антиокисників фенольного характеру — синергетична.

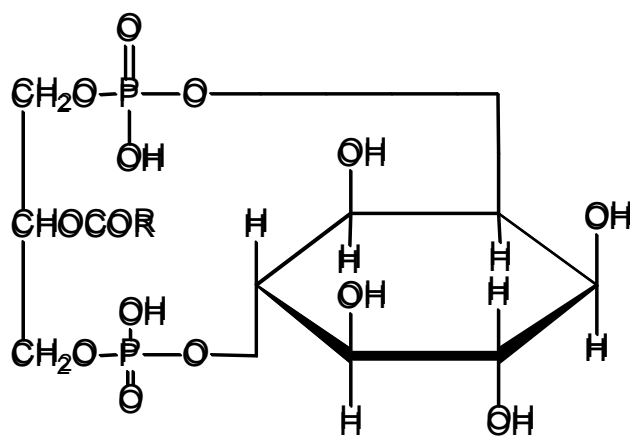
Фосфоліпіди здатні гідролізуватися у розчинах лугів і кислот з утворенням тих чи інших складових. Під час гідролізу в лужному середовищі жирні кислоти відщеплюються легше, аніж аміноспирт, а в кислому — легше відщеплюється аміноспирт. Ферменти прискорюють гідроліз.

ФОСФОІНОЗИТИДИ

До їх складу входить шестиатомний циклічний спирт інозит у конформації Z («крісла»).



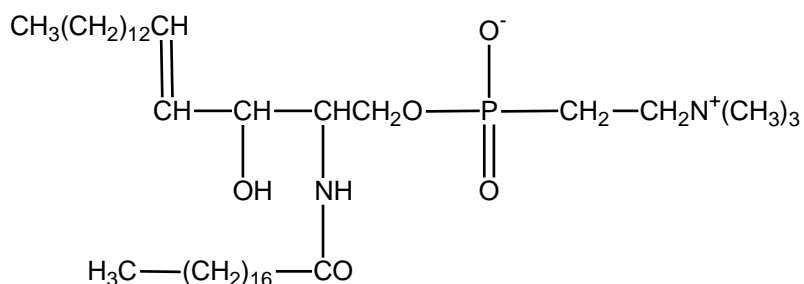
Монофосфоінозитид



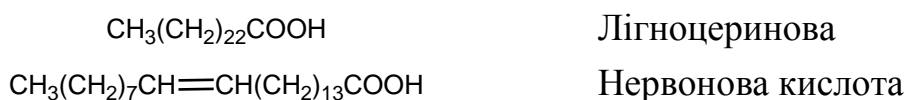
Дифосфоінозитид

ФОСФОСФІНГОЗИДИ

Фосфосфінгозиди або **сфінгомієліни** — містять жирну кислоту, фосфатну кислоту, дві основи — холін і сфінгозин:



Гідролізом сфінгомієлінів були добуті тільки чотири кислоти: пальмітинова, стеаринова, лігноцеринова, нервонова (салехова).



Загальна характеристика циклічних ліпідів

Циклічні ліпіди — неомилююча група ліпідів, до яких відносять стерини, жиророзчинні вітаміни тощо, тому що у переважній більшості вони не відносяться до естерів.

Ці речовини є супутниками природних жирів і серед них важливе місце займають циклічні спирти та їх естери — стероли і стерини. Циклічні ліпіди поділяють на стероїди та каротиноїди.

Загальна характеристика стероїдів

Стероїди підрозділяють на:

- стерини: спирти стероли та їх естери стериди; вітаміни групи D;
- жовчні кислоти;

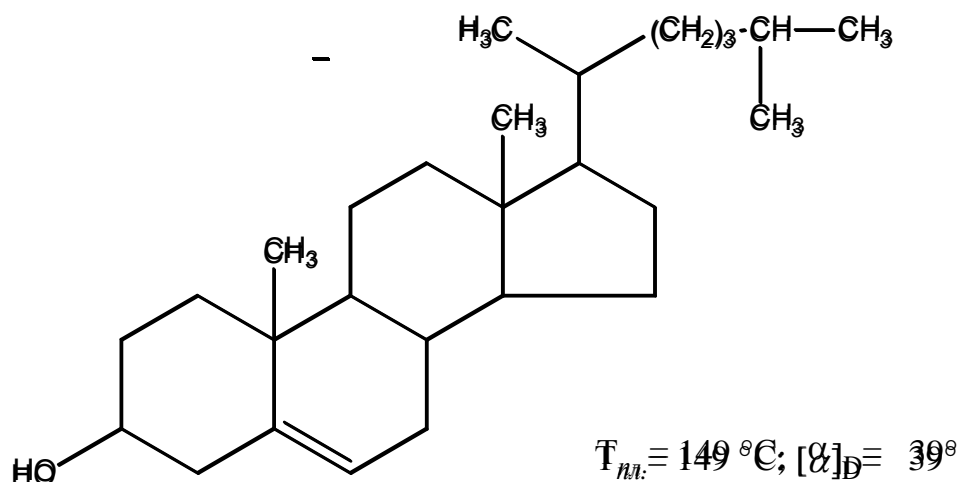
- полові гормони;
- гормони кори надниркових залоз (кортикостероїди);
- аглікони серцевих глікозидів.

Жирам супутні стероїди першої групи — стерини.

Стеринами називається група одноатомних поліциклічних спиртів, молекули яких складаються з чотирьох карбонових кілець — угруповань циклопентанпергідрофенантрону.

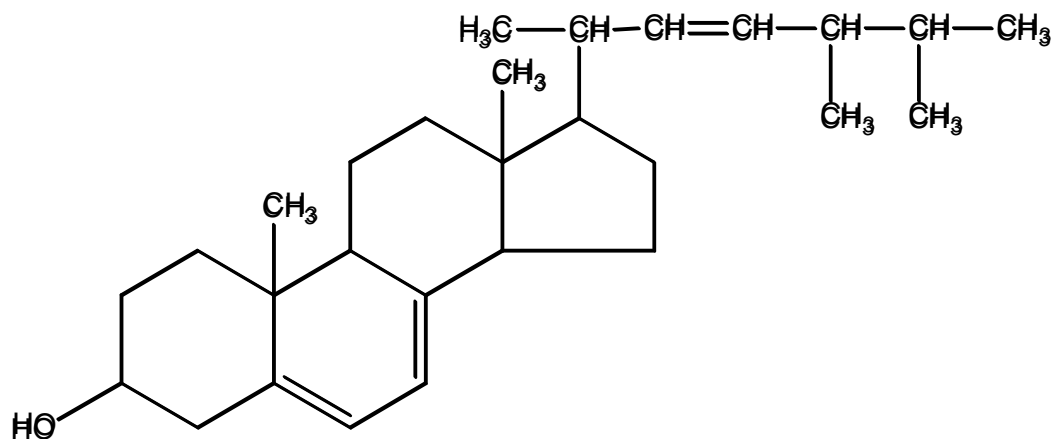
Стерини широко розповсюджені серед речовин тваринного та рослинного походження. За походженням стерини ділять на три групи: зоостерини, фітостерини і мікостерини (із дріжджів, грибів). Виділяють ще морські стерини, які містяться в морських грибах.

Найважливішим представником зоостеринів є холестерин — $C_{27}H_{45}OH$:



Частково у вигляді естерів він міститься майже в усіх органах людини, але особливо його багато у мозку, речовинах клітин нервів і в клітинних мембранах. У великій кількості міститься у жовтках курячих яєць.

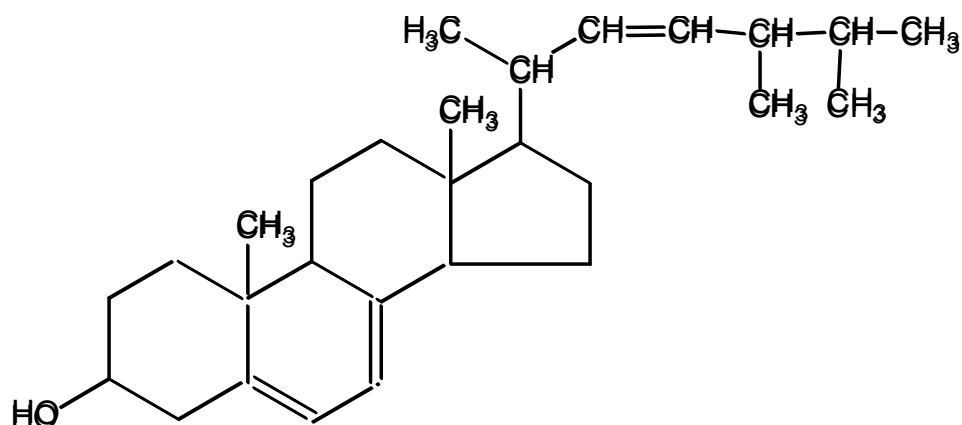
7-дегідрохолестерин — провітамін D_3 знаходиться у тканинах шкіри.



7-дегідрохолестерин — провітамін D_3

Під дією УФ-променів з провітаміну D_3 утворюється вітамін D_3 .

Ергостерин $C_{28}H_{43}OH$ відноситься до мікостеринів:



Ергостерин

Опромінення ергостерину УФ-променями відбувається з руйнуванням кільця В і утворенням кальциферолу — вітаміну D_2 . Вітаміни групи D регулюють кальцієвий обмін.

Загальна характеристика каротиноїдів

Серед жиророзчинних пігментів, речовин, які визначають забарвлення олій і жирів, найбільш розповсюджені каротиноїди.

Іншою групою природних жиророзчинних пігментів, які надають зелене забарвлення оліям і жирам, а також багатьом овочам (цибуля, салат, кріп тощо) є хлорофіли.

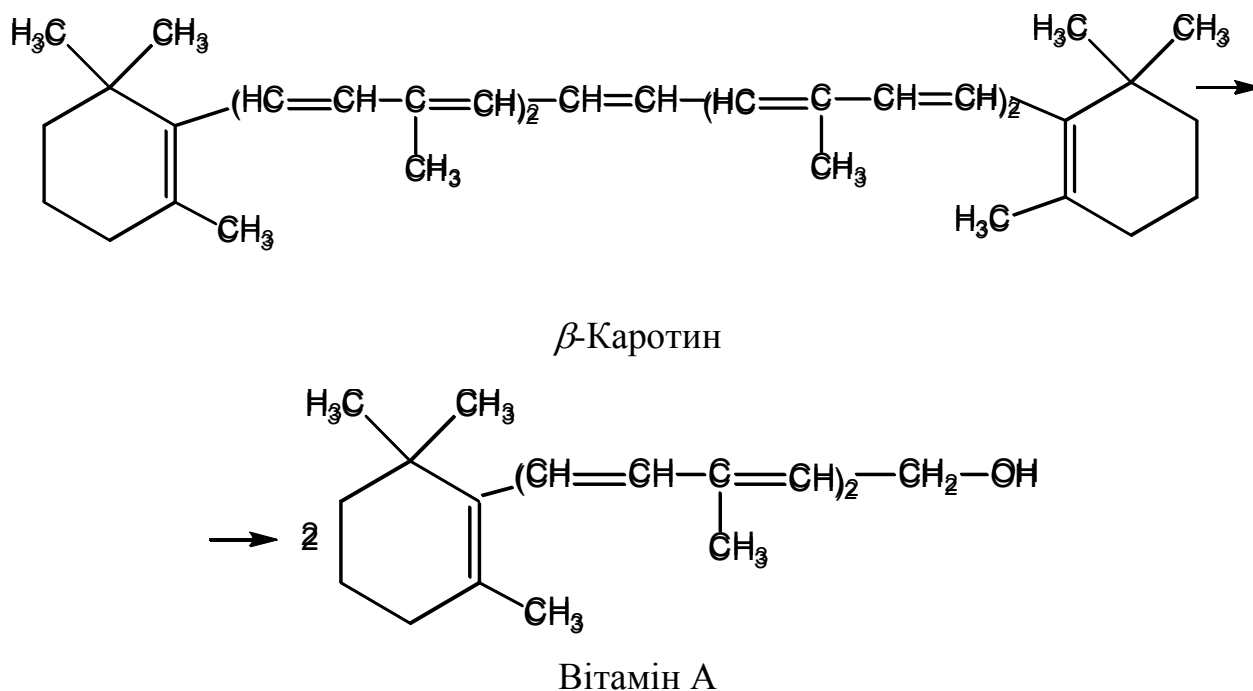
Каротиноїди — це рослинні червоно-жовті пігменти, які зумовлюють забарвлення деяких жирів, а також овочів і фруктів, яєчного жовтку і багатьох інших продуктів.

Каротиноїди є похідними політерпенів, молекули яких містять багато спряжених подвійних зв'язків. Наявністю цих зв'язків і пояснюється забарвлення каротиноїдів. Деякі каротиноїди, які містяться в рослинах, надають їм оранжевий колір (морква, томати). Відомо до 100 каротиноїдів. Для каротиноїдів характерна розчинність у жирах; більшість з них легко окиснюються киснем повітря.

Тваринні організми не можуть синтезувати каротиноїди і повинні одержувати їх з рослиною їжею; багато каротиноїдів виконують роль вітамінів. Фізіологічну функцію каротиноїдів у рослинах з'ясовано недостатньо; у тваринних організмах каротиноїди відіграють суттєву роль внаслідок їх спорідненості з вітаміном А і з речовинами сітчатки, важливими для зору.

Представник каротиноїдів — каротин $C_{40}H_{54}$ (від латинського *carota* — морква) є ненасиченим вуглеводнем. Він міститься у моркві, багатьох квітах, плодах, листях і вперше з моркви його було виділено у кристалічному стані Векенродером 1831 р.

Для каротину відомо три ізомери: α -каротин ($T_{\text{топл}} = 187^\circ\text{C}$), β -каротин ($T_{\text{топл}} = 183^\circ\text{C}$) і γ -каротин ($T_{\text{топл}} = 178^\circ\text{C}$). β -Каротин є провітаміном А і в організмі тварин (у печінці) розкладається на дві молекули вітаміну А:



Значення вітаміну А. Він міститься у коров'ячому молоці (особливо багато влітку, коли корови їдять свіжу траву), маслі, яєчному жовтку, рибному жиру, більшості овочів і фруктів. Він є чинником росту і недостатність вітаміну А в організмі викликає різке схуднення, порушення росту і призводить до розвитку так званої ксерофтальмії, впливає на зниження опору організму мікробним інфекціям.

У томатах і шипшині знаходиться ізомерний каротину лікопін $C_{40}H_{56}$. Це речовина з кристалами червоно-темнофіолетового кольору. Лікопін було ідентифіковано близько у 70 рослинних родах, головним чином у плодах, а також у деяких тваринних продуктах, органах (коров'ячому маслі, сироватці крові, печінці).

Література: [2] с. 164-177; [3] с. 428-440.

ТЕМА 9. ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

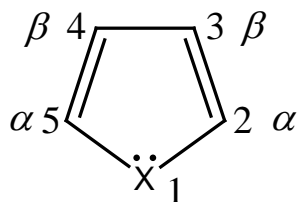
Лекція №27 (2 години)

1. Загальна характеристика п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом
2. Загальна характеристика конденсованих систем, які містять п'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом
3. Загальна характеристика п'ятичленних гетероциклів з двома гетероатомами
4. Загальна характеристика шестичленних гетероциклів з одним гетероатомом
5. Загальна характеристика шестичленних гетероциклів з двома атомами Нітрогену. Піримідинові основи
6. Загальна характеристика конденсованих гетероциклів. Пуринові основи
7. Загальна характеристика нуклеїнових кислот

Загальна характеристика п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом

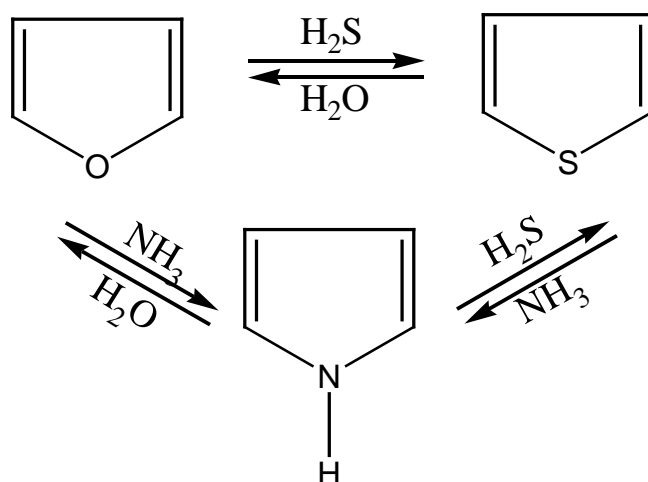
Ключові поняття і терміни: *гетероцикли, визначення, класифікація, номенклатура, п'ятичленні гетероцикли, фуран, тіофен, пірол, ароматичність, ацидофобність, реакція Юр'єва, піроліз, слизова кислота, електрофільне заміщення, відновлення, тетрагідрофуран, фурфурол, реакція Чичибабіна, тіофан, піролін, піролідин, пролін, оксипролін, ядро порфіну, порфірини, гем, хлорофіл*

П'ятичленні гетероциклічні сполуки з одним гетероатомом: фуран, тіофен, пірол.



Ароматичність гетероциклів. Ацидофобність фурану і піролу.

Фуран, тіофен і пірол здатні перетворюватись один на одного за певних умов — реакція Юр'єва (каталізатор Al_2O_3 , нагрівання до $450\text{ }^\circ\text{C}$):

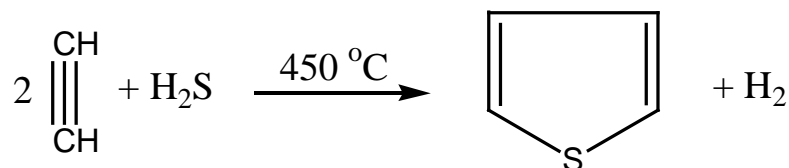


Фуран. Способи добування: реакція Юр'єва, піроліз слизової кислоти.

Реакції електрофільного заміщення відбуваються в специфічних умовах через ацидофобність циклу. Відновлення фурану — тетрагідрофуран — рідина, використовується як розчинник, має властивості простого ефіру.

Фурфурол, α -фуриловий альдегід має всі властивості ароматичних альдегідів. Розповсюджений у пентозанах, речовинах висівок.

Тіофен. Способи добування: реакція Юр'єва, реакція Чичибабіна:

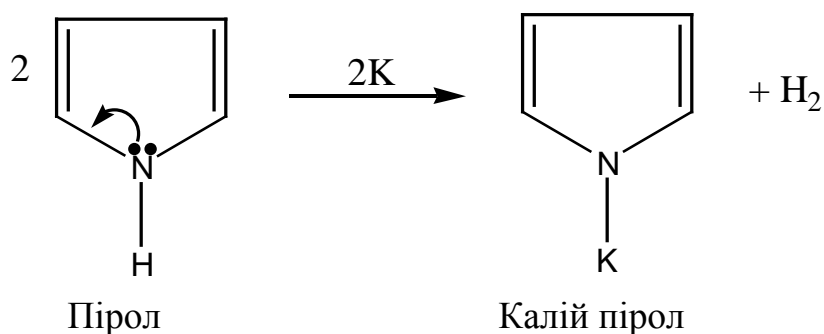


Реакції електрофільного заміщення відбуваються у звичайних умовах. Відновлення тіофену перебігає з утворенням тіофану.

Пірол. Способи добування: реакція Юр'єва, реакція Чичибабіна, піроліз слизово-кислого амонію.

Реакції електрофільного заміщення піролу відбуваються за специфічних умов через ацидофобність циклу. Відновлення перебігає в м'яких умовах за стадіями з утворенням піроліну і піролідину.

Пірол за деякими властивостями схожий на фенол — виявляє кислотні властивості, реагує з калієм з утворенням калій піролу:



Похідні піролу широко розповсюджені в природі. Пролін та оксипролін — амінокислоти, які входять до складу білків.

Ядро порфіну. Порфірини. Уявлення про гем і хлорофіл.

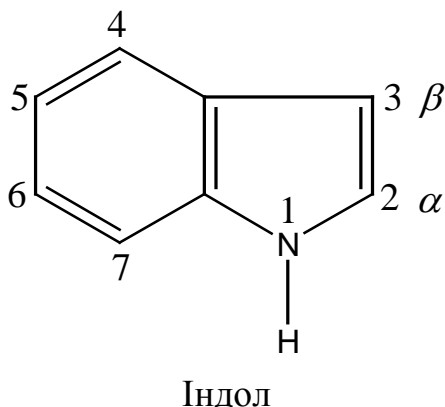
Література: [2] с. 178-192.

Загальна характеристика конденсованих систем, які містять п'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом

Ключові поняття і терміни: *конденсовані системи, індол, індоксил, індиго, індигокармін, триптофан, біогенні аміни (триптамін, серотонін)*

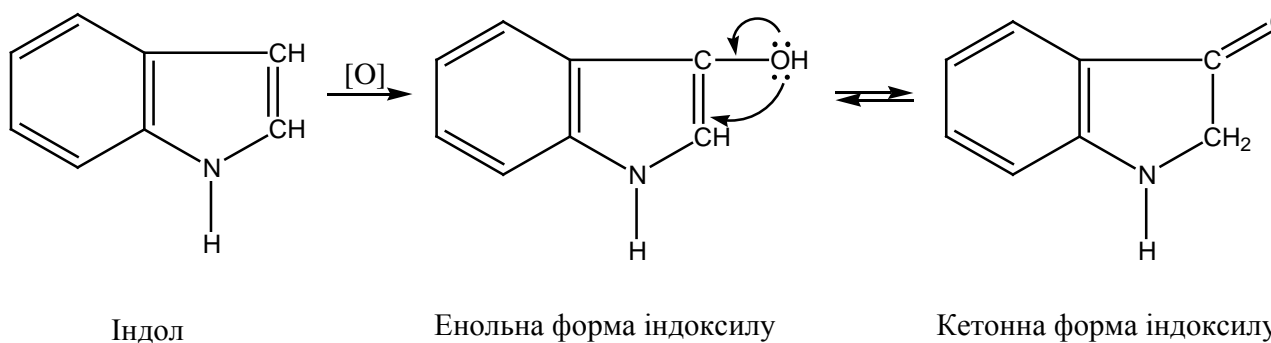
Конденсовані системи, які містять п'ятичленні гетероцикли з одним атомом: бензофуран, бензотіофен, бензопірол або індол. Найбільший інтерес представляє індол.

Індол і його похідні. Індол — ароматична сполука з 10π -електронами.

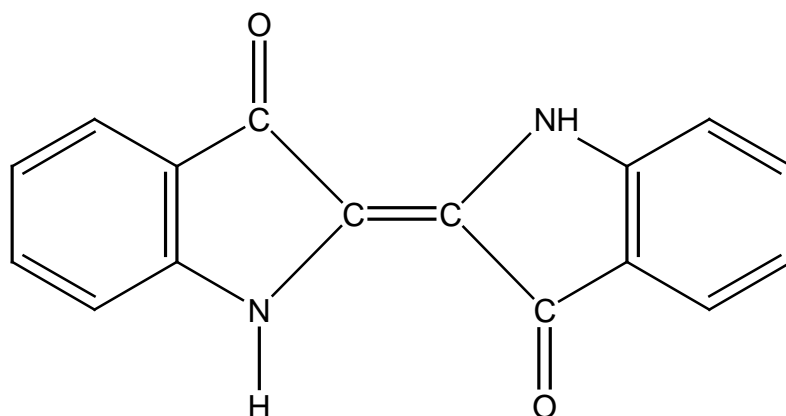


За хімічними властивостями індол схожий на пірол, але реакції електрофільного заміщення перебігають у β -положенні. Він ацидофобний, але в меншій мірі ніж пірол. Виявляє слабокислотні властивості, утворює калій індол.

Під час м'якого окиснення індолу утворюється індоксил (3-оксіндол):



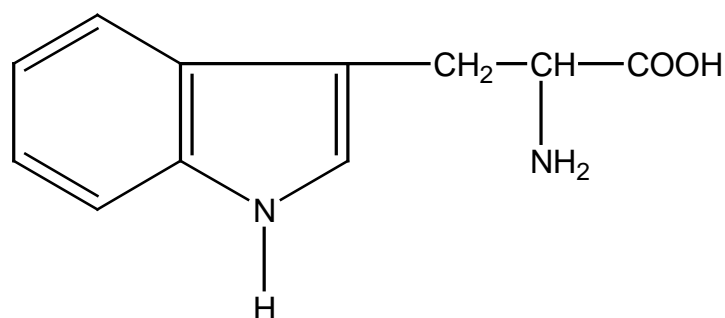
Окиснення *індоксилу* призводить до утворення барвника *індиго*:



Індиго — природний рослинний барвник. Кубові барвники та кубове фарбування.

Індигокармін — натрієва сіль 5,5'-індиго-дисульфокислоти — синій водорозчинний барвник, який використовують у харчовій промисловості.

Триптофан, [β -(3-індоліл)-аланін] — одна з незамінних α -амінокислот, яка міститься майже в усіх білках.



Метаболізм триптофану у живому організмі. найважливіші біогенні аміни: триптамін, серотонін (5-окситриптамін), псилоцин (4-окси-N,N-диметилтриптамін). ЛСД.

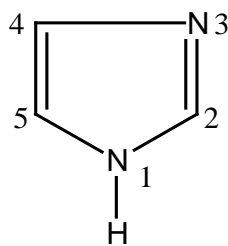
Література: [2] с. 178-192.

Загальна характеристика п'ятичленних гетероциклів з двома гетероатомами

Ключові поняття і терміни: *азоли, імідазол, імідазолідин, гістидин, біотини, тiazол, тiazолідин, пеніциліни, оксазол*

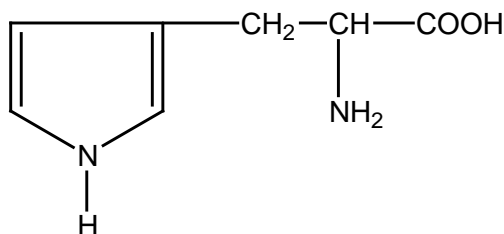
П'ятичленні гетероцикли з двома гетероатомами: оксазол, тiazол, імідазол (азоли). Азоли виявляють ароматичний характер. Іноді значно виражений ароматичний характер є причиною високої стійкості до окиснення і легкості, з якою відбуваються реакції електрофільного заміщення.

Імідазол — безбарвна, кристалічна речовина з температурою плавлення 90 °С і температурою кипіння 256 °С (асоціація молекул за рахунок водневих зв'язків).

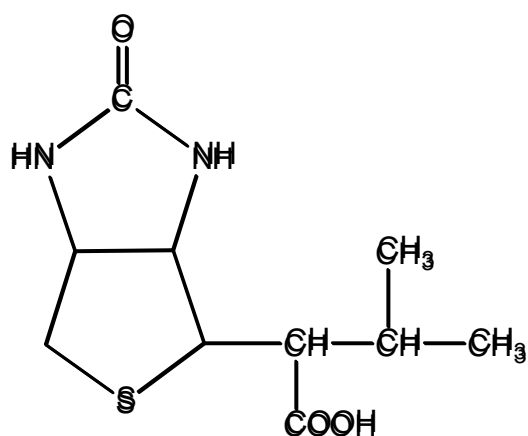


Відновлення перебігає з утворенням імідазолідину — пергідро-1,3-діазолу — сильна двокислотна основа.

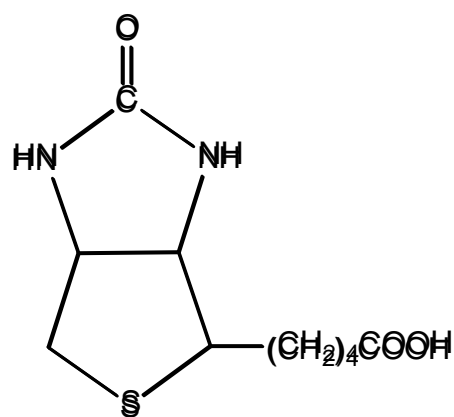
Важливим похідним є гістидин — [β -(4-імідазоліл)-аланін] — незамінна α -амінокислота. Її декарбоксилування закінчується утворенням гістаміну — фізіологічно активної речовини; він стимулює скорочення гладких м'язів, викликає розширення капілярів та інше.



Біотини (вітаміни H) — водорозчинні вітаміни групи факторів росту. Вони є похідними конденсованих імідазолтіофанових кільцевих систем. Відомі два природні біотини:



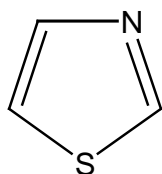
α -Біотин



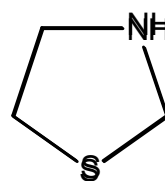
β -Біотин

Біотином багаті печінка, нирки, горох, боби.

Тіазол. У природі його не знайдено, але його ядро входить до складу вітамінів, лікарських препаратів, антибіотиків. Відновлення тіазолу відбувається з утворенням тіазолідину або пергідро-1,3-тіазолу.

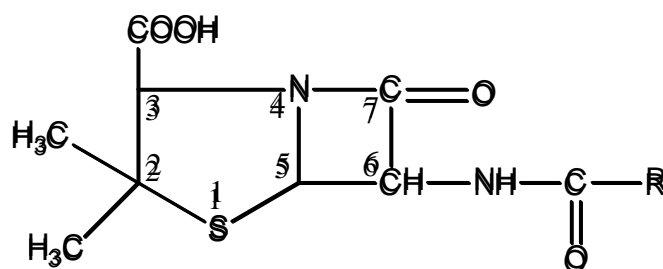


Тіазол

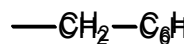


Тіазолідин

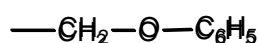
Угруповання тіазолідину містять пеніциліни. Для них характерна біциклічна система зі сконденсованими між собою β -лактамним і тіазолідиновим кільцями:



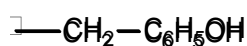
Пеніциліни відрізняються характером радикалів R-:



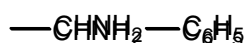
Бензилпеніцилін



Феноксиметилпеніцилін



n-Оксибензилпеніцилін



Амінобензилпеніцилін (ампіцилін)

Натрієві і калієві солі за рахунок карбоксильної групи визначають розчинність пініцилінів у воді.

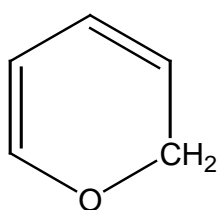
Література: [2] с. 193-197.

Загальна характеристика шестичленних гетероциклів з одним гетероатомом

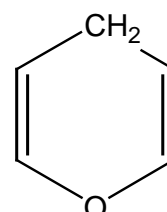
Ключові поняття і терміни: *піран*, *пірони*, *солі пірилію*, *флавіон*, *антоціани*, *антоціанідини*, *вітаміни E (токофероли)*, *піридин*, *електрофільне заміщення*, *нуклеофільне заміщення*, *окиснення*, *відновлення*, *піперидин*, *піколіни*, *нікотинова кислота*, *вітамін PP*, *вітамін B₆ (піридоксин)*, *хінолін*, *акридин*

Шестичленні гетероцикли з атомом Оксигену в кільці — група пірану

Пірани — оксигеновмісні гетероцикли неароматичного характеру. Внаслідок ненасиченості і відсутності стабілізації нестійкі, у природі не існують.

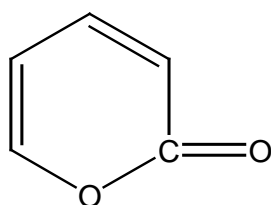


α -піран

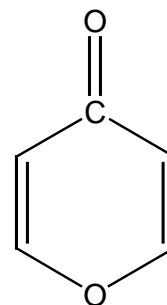


γ -піран

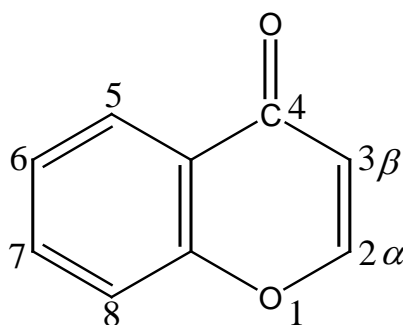
Їх похідні — *пірони* — стійкі. Вони здатні приєднувати протон кислоти і утворювати солі пірилію.



α -пірон

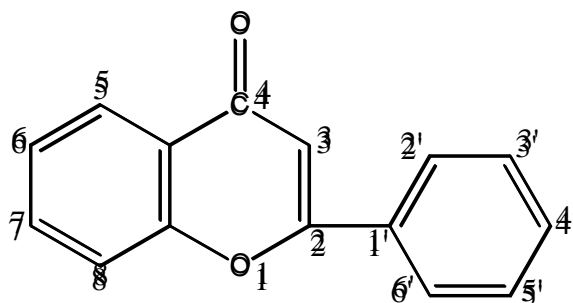


γ -пірон



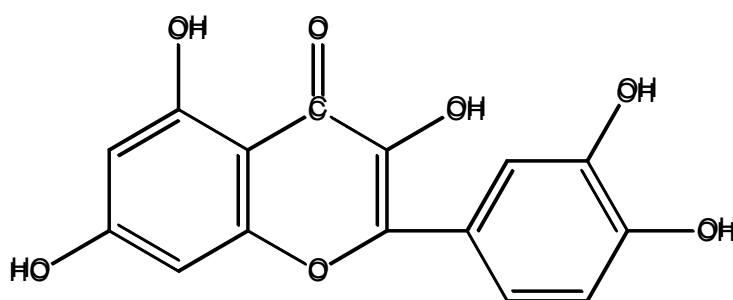
Хромон — бенз- γ -пірон:

Флаволи. Якщо в α -положенні знаходиться ароматичне кільце, то зображена сполука буде називатися флавоном. Флавои — 2-фенілхромон. Оксипохідні флавоиу — жовті й жовто-коричневі забарвлюючі речовини кори дерев, речовин квітів.



Флавои

Природні похідні містять гідроксильні групи і є агліконами рослинних глікозидів. Наприклад, флавои кверцетин:



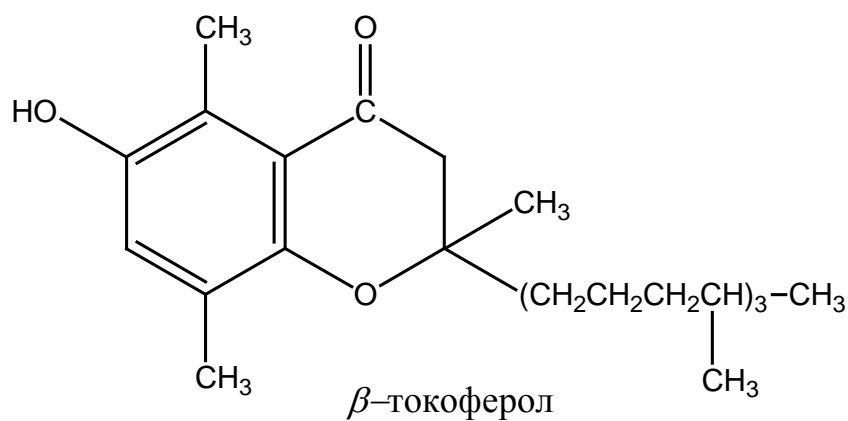
Кверцетин

Знаходиться у чаї, хмелі, винограді, братках (латинською «*Viola tricolor*», російською «анютиных глазках»), троянді та інших рослинах.

Антоціани й антоціанідини. Червоі й сині барвники квітів, плодів називаються антоціанами і є глікозидами. Кислотним гідролізом цих сполук одержують сахари й аглікони, які називають антоціанідинами.

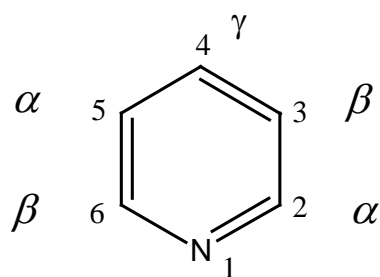
У природі зустрічається три основних типи антоціанідів, які відрізняються кількістю гідроксигруп у фенольному залишку.

Вітаміи Е (токоферолі) в основі містять скелет молекули хромону. Відомі сім речовин, близьких за будовою, які мають дію вітаміну Е. Наприклад, β -токоферол:



Шестичленні гетероцикли з атомом Нітрогену у кільці — група піридину

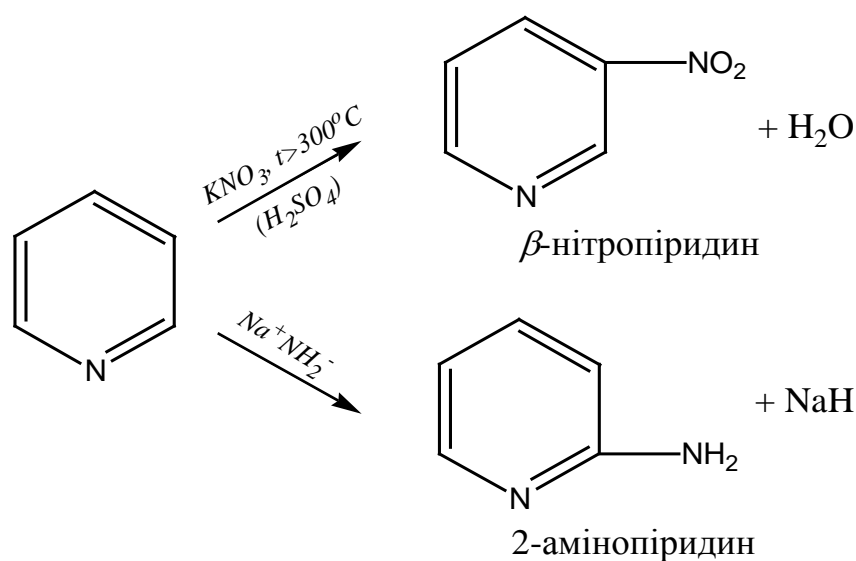
Піридин. Будова. Ароматичність. Знаходження піридину в кам'яновугільній смолі та способи добування.



Хімічні властивості піридину

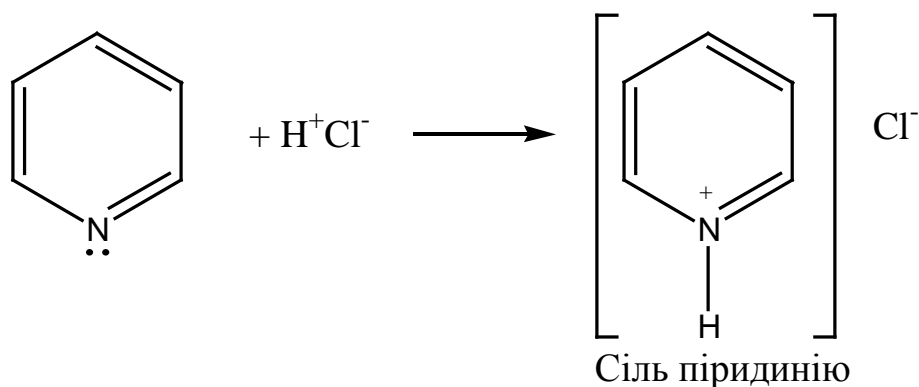
Реакції електрофільного заміщення відбуваються в β -положенні.

Реакції нуклеофільного заміщення (з NaNH_2 , KOH), характерні для піридину, перебігають в α - або γ -положеннях:

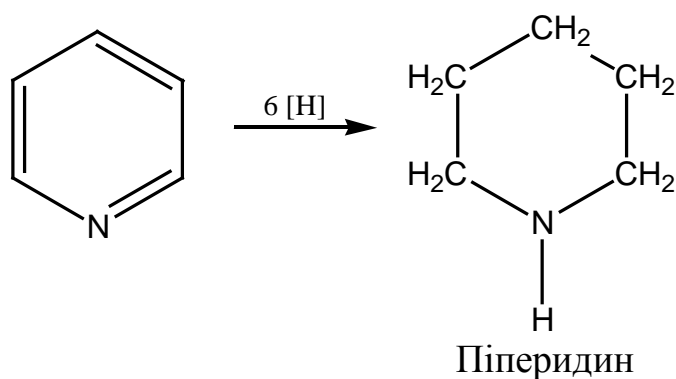


Реакції окиснення. Піридин стійкий до окисників (не окиснюється хроматною і нітратною кислотами). Як і в ряду бензолу окиснюються бокові ланцюги.

Основні властивості. Із сильними мінеральними кислотами утворює солі, які добре кристалізуються:



Реакції відновлення. Електрохімічне або каталітичне відновлення відбувається з утворенням піперидину — гетероциклічної сполуки неароматичного характеру:



Окремі представники. Піколіни — метилпіридини. Піридинкарбонові кислоти: α -піридинкарбонова (піколінова) кислота; β -піридинкарбонова (нікотинова) кислота; γ -піридинкарбонова (ізонікотинова) кислота.

Нікотинова кислота та її амід — вітамін РР. Вітамін В₆ або піридоксин. Конденсовані гетероцикли — хінолін, акридин.

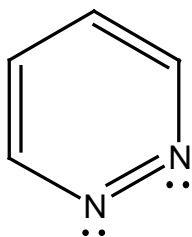
Література: [2] с. 197-209.

Загальна характеристика шестичленних гетероциклів з двома атомами Нітрогену. Піримідинові основи

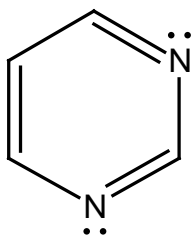
Ключові поняття і терміни: *піридазин*, *піразин*, *піримідин*, *дикетопіперазини*, *піримідиновий цикл*, *піримідинові основи* (*урацил*, *тимін*, *цитозин*), *лактим-лактамна таутомерія*, *барбітурова кислота*, *вітамін В₁*, *пурин*, *пуринові основи* (*аденін*, *гуанін*)

Шестичленні гетероцикли з двома атомами Нітрогену в циклі

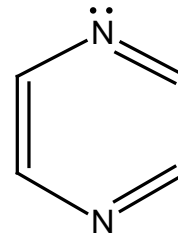
Це ароматичні однокислотні основи.



Піридазин (1,2-діазин)



Піримідин (1,3-діазин)

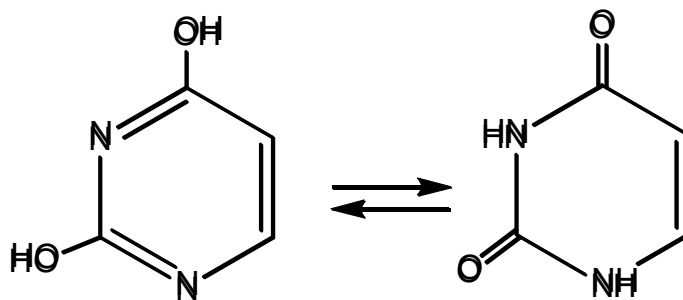


Піразин (1,4-діазин)

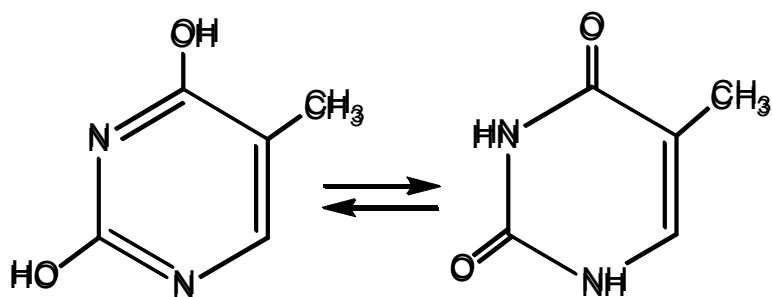
Піразин відновлюється з утворенням *піперазину* — двокислотної основи. Відомі його похідні: 2,5-дикетопіперазини, які утворюються з α -амінокислот за умов нагрівання.

Ядра *піримідину* складають численні природні продукти: вітаміни, коферменти, нуклеїнові кислоти. Особливо важливу роль відіграють окси- й амінопіридины, які називаються *піримідиновими основами* і беруть участь в утворенні нуклеїнових кислот і складних білків.

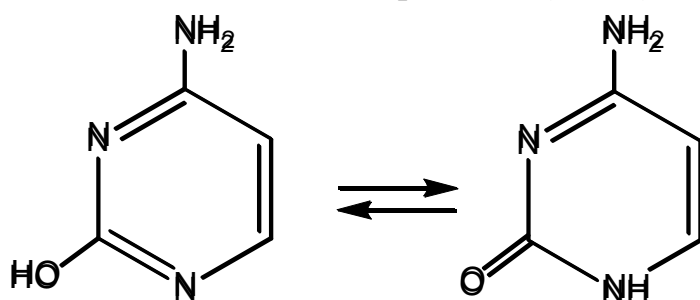
Велике значення в хімії нуклеїнових кислот мають такі окси- й амінопохідні піримідину: *урацил*, *тимін*, *цитозин*. Для них характерна лактим-лактамна таутомерія:



2,4-діоксипіримідин (урацил)



5-метил-2,4-діоксипіримідин (тимін)

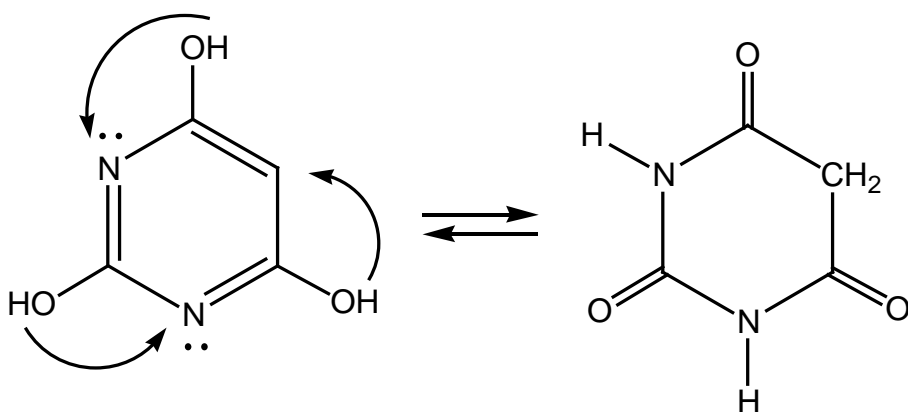


2-окси-4-амінопіримідин (цитозин)

Барбітурова кислота (2,4,6-триоксипіримідин), 2-тіобарбітурова кислота.

Лактим-лактамна таутомерія:

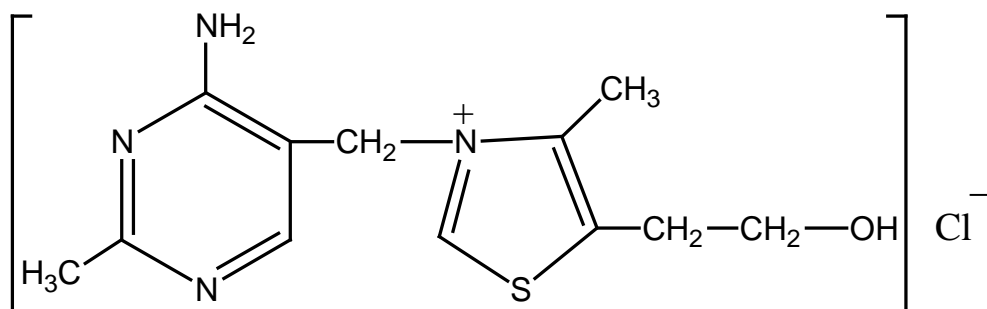
2,4,6-триоксипіримідин



Енольна форма

Лактам - кетонна форма

Вітамін В₁ (аневрін, тіамін) входить до складу ферменту кокарбоксілази:



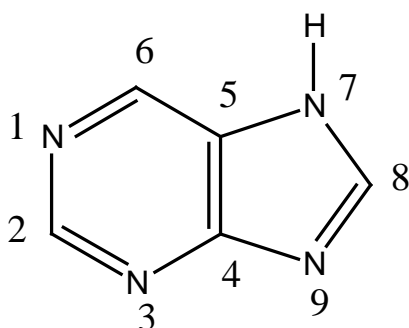
Вітамін В₁

Містить піримідиновий цикл.

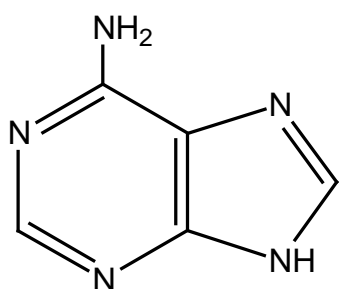
Загальна характеристика конденсованих систем, які містять шестичленні та п'ятичленні гетероцикли з атомами Нітрогену. Пуринові основи

Ключові поняття і терміни: *пурин*, *окси-* й *амінопохідні пурину* — *пуринові основи* — *аденін* і *гуанін*, *сечова кислота*, *ксантин*, *похідні ксантину* (*кофеїн*, *теобромін*, *теофілін*)

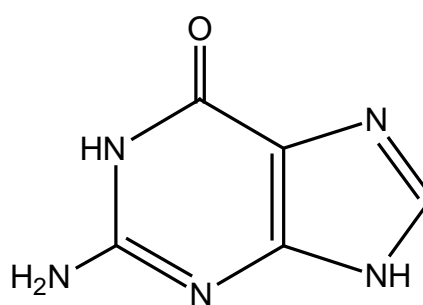
Конденсовані гетероцикли — група **пурину**. Пурин — ароматичний гетероцикл, утворений конденсованими за спільним ребром ядрами піримідину і імідазолу. Нумерацію атомів у циклах наведено нижче:



Найбільше значення мають *окси-* й *амінопохідні пурину*, які називають *пуриновими основами* — це *аденін* і *гуанін*:

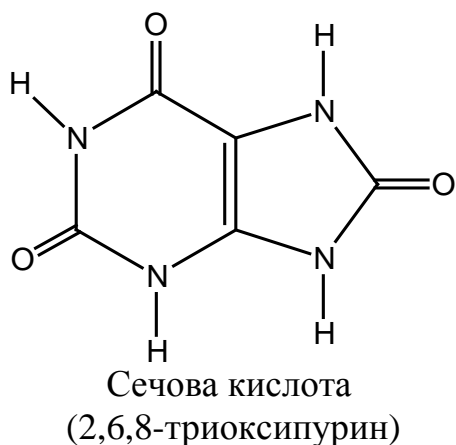


Аденін - 6-амінопурин

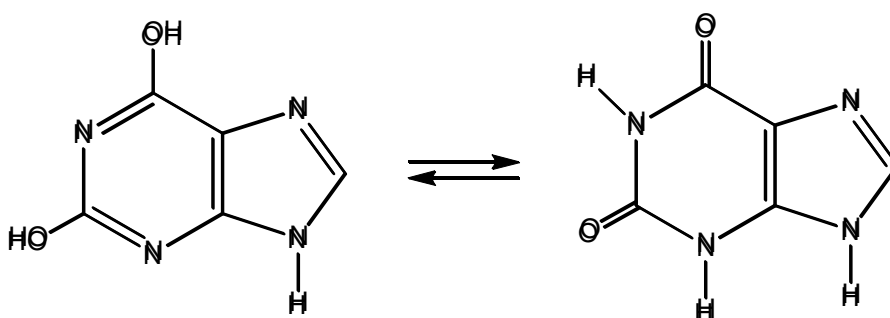


Гуанін - 6-окси-2-амінопурин

Сечова кислота — кінцевий продукт обміну пуринів у живих організмах і виводиться з організму із сечею. *Ксантин* знаходиться у невеликій кількості, разом із сечовою кислотою, у сечі та крові. Був відкритий у каменях сечового міхура у 1817 р. Марсе. Незначна кількість ксантину присутня у рослинних клітинах, де він супроводжує інші нуклеїнові основи.



Лактим-лактамна таутомерія ксантину:



Метильовані за атомом Нітрогену 2,6-діоксипурини (ксантини) є сильнодіючими збудниками центральної нервової системи:

- 3,7-диметилксантін (теобромін);
- 1,3,7-триметилксантін (кофеїн);
- 1,3-диметилксантін (теофілін).

Загальна характеристика нуклеїнових кислот

Ключові поняття і терміни: *нуклеопротеїди, нуклеїнові кислоти, дезоксирибонуклеотиди і рибонуклеотиди, полімерні рибонуклеотиди, дезоксирибонуклеїнові кислоти (ДНК), рибонуклеїнові кислоти (РНК)*

У кожній клітині живого організму знаходяться нуклеопротеїди — складні комплекси білків, пов'язаних із нуклеїновими кислотами.

Нуклеїнові кислоти — високомолекулярні гетерополімери, які в результаті гідролізу утворюють еквімолекулярну суміш гетероциклічних амінів (піримідинових і пуринових основ), моносахаридів (пентоз) і фосфатної кислоти. Молекулярна маса цих гігантських молекул складає від 200000 до 10 млн а.о.м.

Значно м'якший гідроліз нуклеїнових кислот відбувається з утворенням нуклеотидів, до складу яких входять залишки піримідинової або пуринової основи, пентози та фосфатної кислоти. Гідроліз нуклеотидів можна проводити з відщепленням фосфатної кислоти і одержанням нуклеотиду, який містить пуринову або піримідинову основу і пентози.

Залежно від природи пентози, яка входить до складу нуклеотиду, їх поділяють на дезоксирибонуклеотиди і рибонуклеотиди.

Полімери із *дезоксирибонуклеотидів* носять назву *дезоксирибонуклеїнових кислот* (скорочено ДНК). Полімерні *рибонуклеотиди* — *рибонуклеїнові кислоти* (РНК).

До складу ДНК і РНК входять не тільки різні залишки сахарів, але й різні основи. Так, гідроліз ДНК відбувається з утворенням пар: аденіну, гуаніну та цитозину, тиміну. Гідроліз РНК — з утворенням: аденіну, гуаніну та урацилу, цитозину.

Біологічне значення нуклеїнових кислот полягає у збереженні, реалізації та передачі генетичної інформації. Можливо, що вони забезпечують різноманітні види біологічної пам'яті — імунологічну, нейрологічну, а також відіграють суттєву роль у регулюванні біосинтетичних процесів.

Література: [2] с. 209-217.

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДО ДИСЦИПЛІНИ

Основна література

1. Кравченко, Е. Ф. Органічна хімія: навч. посібн. у 2 частинах. Ч. I. Вуглеводні й оксигеновмісні похідні [Текст] / Е. Ф. Кравченко, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2004. – 224 с.
2. Кравченко, Е. Ф. Органічна хімія: навч. посібн. у 2 частинах. Ч. II. Гетерофункціональні похідні та гетероциклічні сполуки [Текст] / Е. Ф. Кравченко, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2006. – 224 с.
3. Рогов И. А. Химия пищи [Текст] / Рогов И.А., Антипова Л.В., Дунченко Н.И. – М. : Химия, 2007. – 853 с.

Інтернет ресурси

1. Resources for the WPI General Chemistry Program: CH1010 (Molecularity), CH1020 (Forces and Bonding), CH1030 (Equilibrium), CH1040 (Dynamics) [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < <http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Chemistry/Courses/General/>>.
2. Ask [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < <http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Chemistry/Courses/General/kinfephtim.html> >.
3. Wiley. Online library [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470661345?gclid=CKfL05mYnq8CFcjO3wod_SnNdg >.
4. Ask [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < <http://www.usd.edu/~gsereda/computer.html> >.
5. University of South Dakota. Organic Reaction Animations [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < <http://people.usd.edu/~gsereda/computer.html> >.
6. Organic Chemistry Demonstration Experiments on Video Chemistry Visualized [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Video-e.htm >.
7. RSC. Advancing the Chemical Sciences [Електронний ресурс]. – Режим доступа : < <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/educationaltechniques/chemistrycasettes/index.asp> >.

ЗМІСТ

Модуль I Вуглеводні й оксигеновмісні похідні

ТЕМА 1 ВСТУП	
<i>Лекція 1</i> Вступ.....	3
ТЕМА 2 ВУГЛЕВОДНІ	
2.1 АЛКАНИ — НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ.....	7
<i>Лекція 2</i> Алкани — насичені вуглеводні.....	7
2.2 АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ. ТЕРПЕНИ.....	10
<i>Лекція 3</i> Аліциклічні вуглеводні. Терпени.....	10
2.3 АЛКЕНИ.....	13
<i>Лекція 4</i> Алкени.....	13
2.4 АЛКІНИ. АЛКАДІЄНИ.....	15
<i>Лекція 5</i> Алкадієни.....	15
<i>Лекція 6</i> Алкіни.....	18
2.5 АРЕНИ.....	21
<i>Лекція 7</i> Ароматичні вуглеводні ряду бензолу.....	21
<i>Лекція 8</i> Правила заміщення в бензольному кільці. Багатоядерні арени.....	23
ТЕМА 3 ГІДРОКСИСПОЛУКИ	
3.1 СПИРТИ.....	27
<i>Лекція 9</i> Гідроксисполуки. Насичені одноатомні спирти.....	27
<i>Лекція 10</i> Гідроксисполуки. Багатоатомні спирти.....	31
3.2 ФЕНОЛИ І НАФТОЛИ.....	34
<i>Лекція 11</i> Гідроксисполуки. Феноли і нафтоли.....	34
ТЕМА 4 ОКСОСПОЛУКИ	
4.1 АЛЬДЕГІДИ І КЕТОНИ.....	36
<i>Лекція 12</i> Оксосполуки. Насичені оксосполуки.....	36
<i>Лекція 13</i> Оксосполуки. Хімічні властивості.....	39

Модуль II Гетерофункціональні похідні та гетероциклічні сполуки

ТЕМА 5 ГОМО- І ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ	
5.1 ОДНООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ.....	44
5.2 НЕНАСИЧЕНІ БАГАТООСНОВНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ.....	44
<i>Лекція 14</i> Одноосновні карбонові кислоти. Ненасичені, багатоосновні карбонові кислоти.....	44
5.3 ГІДРОКСИ-, ОКСОКИСЛОТИ.....	51
<i>Лекція 15</i> Оксокислоти. Уявлення про оптичну ізомерію.....	51
<i>Лекція 16</i> Гідроксикислоти.....	56

ТЕМА 6 ВУГЛЕВОДИ

6.1	МОНОСАХАРИДИ.....	61
	<i>Лекція 17</i> Моносахариди.....	61
	<i>Лекція 18</i> Хімічні властивості моносахаридів.....	66
6.2	ОЛІГОСАХАРИДИ.....	70
	<i>Лекція 19</i> Олігосахариди.....	70
6.3	ПОЛІСАХАРИДИ.....	78
	<i>Лекція 20</i> Полісахариди.....	78

ТЕМА 7 АМІНИ. АМІНОКИСЛОТИ. БІЛКИ

7.1	АМІНИ. АЗО- Й ДІАЗОСПОЛУКИ.....	84
	<i>Лекція 21</i> Аміни. Азо- й діазосполуки.....	84
7.2	АМІНОКИСЛОТИ.....	88
	<i>Лекція 22</i> Амінокислоти.....	88
7.3	БІЛКИ.....	92
	<i>Лекція 23</i> Білки.....	92

ТЕМА 8 ЛІПІДИ

8.1	ПРОСТІ ЛІПІДИ.....	95
	<i>Лекція 24</i> Прості ліпіди. Воски і жири.....	95
8.2	СКЛАДНІ ЛІПІДИ.....	97
	<i>Лекція 25</i> Псування жирів. Автоокиснення жирів.....	97
	<i>Лекція 26</i> Складні ліпіди.....	101

ТЕМА 9 ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

	<i>Лекція 27</i> Гетероциклічні сполуки.....	109
--	--	-----

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ

ДО ДИСЦИПЛІНИ.....	124
---------------------------	------------

Навчально-методичне видання

Укладач:

МУРЛИКІНА Наталя Віталіївна

ХІМІЧНІ ОСНОВИ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Короткий конспект лекцій

для студентів, що навчаються за напрямом підготовки
6.051701 «Харчові технології та інженерія»,
піднапрямом «Харчова інженерія»

Підп. до друку _____.2013 р. Формат 60x90/16. Папір офсет. Друк офсет.
Умов. друк. арк. 7,9. Тираж ____ прим. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Харківський державний університет харчування та торгівлі.
Вул. Клочківська, 333, Харків, 61051
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК №4417 від 10.10.2012 р.