



**Міністерство освіти і науки України
ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

**Факультет ветеринарної медицини
Кафедра фізіології та біохімії тварин**

В. О. Приходченко, Н. І. Гладка, О. М. Денисова, Ю. О. Моїсеєнко

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ

Курс лекцій

**для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної
форми навчання за спеціальністю 211 «Ветеринарна медицина»**

**Харків
2024**



Міністерство освіти і науки України
ДЕРЖАВНИЙ БІОТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Факультет ветеринарної медицини
Кафедра фізіології та біохімії тварин

В. О. Приходченко, Н. І. Гладка, О. М. Денисова, Ю. О. Моїсеєнко

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ

Курс лекцій

**для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти денної
форми навчання за спеціальністю 211 «Ветеринарна медицина»**

Затверджено
рішенням Науково-методичної комісії
факультету ветеринарної медицини
Протокол №_4_
від 25 червня 2024 р.

Харків
2024

УДК 577.1(042.4)
П-75

Схвалено на засіданні
кафедри фізіології та біохімії тварин ДБТУ
Протокол № 15 від 18.04.2024 р.

Рецензенти:

Р.В. Северин – к.вет.н., доцент, завідувач кафедри епізоотології та мікробіології
Державного біотехнологічного університету

Г.В. Вікуліна – к.вет.н., доцент кафедри внутрішніх хвороб і клінічної діагностики
тварин Державного біотехнологічного університету

П-75 Біоорганічна хімія : курс лекцій для здобувачів другого
(магістерського) рівня вищої освіти денної форми навчання за спеціальністю
211 «Ветеринарна медицина» / В.О. Приходченко, Н.І. Гладка, О.М.
Денисова, Ю.О. Моїсеєнко / – Електрон. дані. – Х. : ДБТУ, 2024. – 172 с.

Курс лекцій з дисципліни «Біоорганічна хімія» складений відповідно до програми навчальної дисципліни. У курсі лекцій висвітлені хімічна будова, номенклатура, методи одержання та властивості основних класів органічних сполук. Акцент зроблено на біоорганічних сполуках, тобто біологічно важливих сполуках, які служать «молекулярними інструментами» при різнобічних дослідженнях компонентів клітин. При цьому викладаються основні положення загальної органічної хімії та більш детально вивчаються деякі аспекти біоорганічної хімії. Остання відіграє важливу роль у розвитку сучасної ветеринарної медицини і є невід’ємною частиною загальнобіологічної освіти лікарів.

Призначено для підготовки фахівців у вищих аграрних навчальних закладах III–IV рівнів акредитації за спеціальністю 211 «Ветеринарна медицина».

УДК 577.1(042.4)

Відповідальний за випуск: О.М. Денисова, кандидат біологічних наук,
завідувач кафедри фізіології та біохімії тварин

© Приходченко В.О., Гладка Н.І.,
Денисова О.М., Моїсеєнко Ю.О., 2024
© ДБТУ, 2024

Зміст

Вуглеводні.....	5
Лекція 1: Предмет, методи та значення органічної хімії. Вуглеводні. Алкани – насичені вуглеводні.....	5
Лекція 2: Ненасичені вуглеводні – алкени, алкадієни та алкіни.....	16
Лекція 3: Ароматичні вуглеводні (арени, бензойні вуглеводні).....	30
Лекція 4: Аліциклічні вуглеводні.....	39
Оксигеновмісні органічні сполуки.....	46
Лекція 5: Похідні вуглеводнів з однорідними функціями. Спирти і феноли.....	46
Лекція 6: Альдегіди та кетони.....	57
Лекція 7: Етери. органічні оксиди. Пероксиди.....	68
Лекція 8: Монокарбонові кислоти.....	76
Лекція 9: Дикарбонові кислоти.....	86
Лекція 10: Жири (триацилгліцерини, триацилгліцероли, тригліцериди).....	91
Сполуки зі змішаними функціями.....	97
Лекція 11: Гідроксикислоти (оксикислоти, спиртокислоти).....	97
Лекція 12: Прості вуглеводи. Моносахариди.....	110
Лекція 13: Складні вуглеводи. Дисахариди.....	123
Лекція 14: Складні вуглеводи. Полісахариди.....	132
Нітрогеновмісні органічні сполуки.....	142
Лекція 15: Аміни.....	142
Лекція 16: Амінокислоти.....	151
Лекція 17: Гетероциклічні сполуки.....	162
Рекомендована література.....	172

ЛЕКЦІЯ 1: ПРЕДМЕТ, МЕТОДИ ТА ЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. ВУГЛЕВОДНІ. АЛКАНИ – НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

1. Предмет органічної хімії.
2. Короткий історичний шлях розвитку органічної хімії.
3. Основні положення теорії будови органічних сполук О.М. Бутлерова.
4. Класифікація та номенклатура органічних сполук.
5. Вуглеводні, визначення, класифікація.
6. Алкани – загальна характеристика класу.
7. Гомологічний ряд метану. Представники, їх радикали.
8. Номенклатура алканів, їх ізомерів та радикалів.
9. Фізичні та хімічні властивості алканів.
10. Застосування алканів

1. Предмет органічної хімії

Органічна хімія – це розділ хімічної науки, в якому вивчаються сполуки Карбону: їх будова, властивості, способи одержання та практичного використання. Сполуки, до складу яких входить Карбон, називаються *органічними*.

Проте не всі сполуки Карбону належать до органічних. Такі найпростіші речовини, як оксид Карбону (II) CO, оксид Карбону (IV) CO₂, карбонатна кислота H₂CO₃ та її солі, наприклад CaCO₃, K₂CO₃ належать до неорганічних речовин.

До складу органічних речовин крім Карбону можуть входити і інші елементи найчастіше – це Гідроген, галогени, Оксиген, Нітроген, Сульфур та Фосфор. Існують також органічні сполуки, що містять інші елементи, в тому числі метали – металоорганічні сполуки.

З початку об'єктом вивчення органічної хімії були лише речовини, виділені з рослинних або тваринних організмів. У 1828 р. німецький хімік Ф. Велер вперше добув штучно (синтезував) органічну сполуку – сечовину. З цього часу почався бурхливий розвиток органічного синтезу: добуто велику кількість сполук, які не зустрічаються у природі. Предметом вивчення сучасної органічної хімії є всі органічні речовини – як природні, так і синтетичні.

Органічна хімія має велике наукове і практичне значення. Вона сприяє розвитку суміжних галузей науки – біології, медицини, біохімії, агрохімії тощо.

Сучасна хімічна промисловість виробляє важливі для народного господарства продукти – органічні речовини: пластмаси, волокна, каучук, гуму, смоли, бензин, мастила, спирти, розчинники, клеї, фарби тощо. Органічну сировину використовують численні галузі промисловості: нафтохімічна і нафтопереробна, фармацевтична, лісохімічна, харчова.

Велике значення має органічна хімія для сільського господарства. Органічні добрива, засоби боротьби з шкідниками рослин, засоби, що прискорюють або сповільнюють ріст рослин і розвиток плодів – все це органічні речовини.

2. Короткий історичний шлях розвитку органічної хімії

В історії розвитку хімії для органічної хімії відведено три етапи.

Період від першого знайомства людини з органічними речовинами до кінця XVIII століття вважається емпіричним. Основний підсумок цього періоду – люди усвідомили значення елементного аналізу і встановлення атомних і молекулярних мас.

Органічна хімія народилась із світу живих організмів. В хімії довгий період часу вважали, що органічні речовини можуть утворюватися тільки в живих організмах під дією “життєвої сили”. Ця теорія довгий час існувала і підтримувалась рядом вчених (Є.Я. Берцеліус) і одержала назву “теорії віталізму”. Це вчення сильно гальмувало розвиток органічної хімії, тому що пропагувало ідею про непізнанність світу.

До 60-х років XIX століття продовжувався аналітичний період. Він позначався тим, що з кінця першої чверті XIX століття було зроблено ряд перспективних відкриттів, які нанесли нищівного удару по віталістичній теорії. Першим у цій низці був учень Берцеліуса, німецький хімік Ф. Велер. Він здійснив ряд відкриттів:

1824 р. – синтез щавлевої кислоти з диціану;

1828 р. – синтез сечовини з ціанату амонію;

1842 р. – М.М. Зінін – синтез аніліну з нітробензену;

1854-1862 рр. – франц. вчений П. Бертло – синтез оцтової кислоти, ацетилену з Карбону (С) і Гідрогену (Н);

1861 р. – О.М. Бутлеров – синтез цукристої речовини;

Накопичений експериментальний матеріал вимагав систематизації, узагальнення.

3. Основні положення теорії будови органічних сполук О.М. Бутлерова

О.М. Бутлеров висловив свої міркування у 1861 р. на з'їзді природодослідників у м. Карлруе.

Він піддав критиці попередні теорії і вказав на їх недоліки. Він дав визначення поняттю “хімічна будова”. За висловом О.М. Бутлерова – це послідовність чергування атомів у молекулі.

Основні положення теорії:

1. Карбон у всіх органічних сполуках є завжди *чотирьохвалентним*.

2. Атоми Карбону мають властивість з'єднуватися між собою, утворюючи при цьому ланцюги (розгалужені, нерозгалужені, цикли).

3. Для органічних сполук є характерним явище ізомерії. *Ізомери* – сполуки, які мають однаковий кількісний і якісний склад, молекулярну масу, але відрізняються хімічною будовою.

4. Під хімічною будовою розуміють певний порядок розташування атомів в молекулі, певний тип зв'язків між ними, а також взаємний вплив атомів та атомних груп один на одного.

5. В органічних сполуках хімічні властивості речовини залежать не тільки від кількості та якості атома, але й від розташування один відносно іншого, та які функціональні групи утворюють.

Наприклад: CH_4 – метан (газ),
 CH_3OH – метанол (спирт).

6. В органічній хімії кожній органічній сполуці відповідає своя певна структурна формула. Структурна формула записується шляхом написання символів елементів, а між ними ставлять рисочки, які відповідають валентностям.

4. Класифікація та номенклатура органічних сполук

В основу *класифікації* органічних сполук покладено дві основні ознаки: будова *карбонowego скелету* та наявність у молекулі *функціональних груп*. В молекулах органічних сполук аліфатичного ряду атоми Карбону утворюють лінійні або розгалужені незамкнуті (відкриті) ланцюги.

Всі органічні сполуки поділяють на великі *групи* або *класи* в залежності від їх будови, а відповідно й властивостей.

Представники кожного класу мають схожу будову, можуть містити певну характеристичну групу атомів, яка визначає належність до даної групи сполук. Кожен такий клас сполук має свою назву.

➤ Монофункціональні сполуки

- вуглеводні: алкани, алкени, алкадієни, алкіни, арени;
- спирти та феноли;
- альдегіди та кетони;
- карбонові кислоти та жири.

➤ Поліфункціональні сполуки

- гідроксикислоти;
- вуглеводи;
- аміни;
- амінокислоти;
- гетероциклічні сполуки.

Номенклатура органічних сполук

➤ *Тривіальна* (лат. *trivialis*).

Назви органічним сполукам даються довільно (випадково). Вони не відповідають хімічній будові. Наприклад: винний спирт, лимонна кислота.

➤ *Систематична* (міжнародна, женевська, номенклатура IUPAC).

Основою назви є хімічна будова речовини. При цьому діють строгі правила назви сполук. Вперше була систематизована 1829 року в м. Женева. Найбільш точний словесний опис органічних речовин і використовується у всіх країнах.

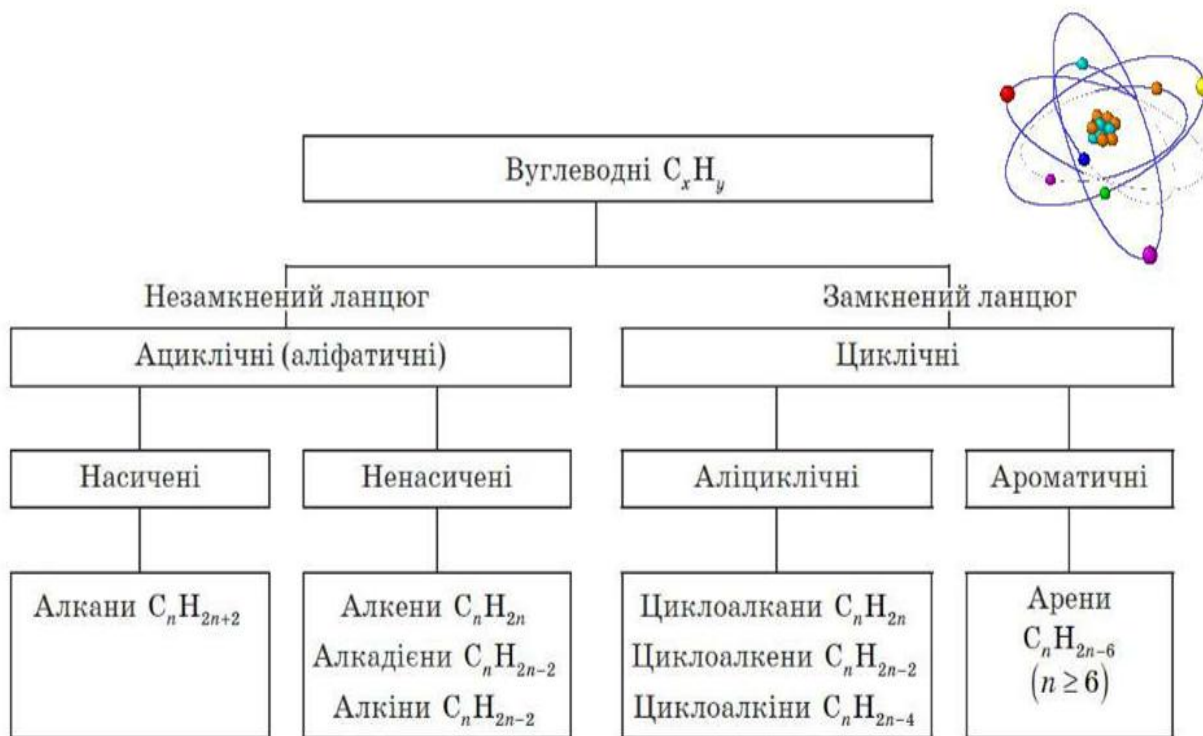
➤ *Раціональна*.

Згідно раціональної номенклатури за основу назви приймають тривіальну назву, а більш складні сполуки розглядають як похідні.

5. Вуглеводні, визначення, класифікація

Вуглеводні

– органічні сполуки, до складу яких входять тільки два елементи: *Карбон* (вуглець) та *Гідроген* (водень). Наприклад: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_6H_6 і т.д.



6. Алкани – загальна характеристика класу

Алкани

– це ациклічні сполуки Карбону (вуглецю) та Гідрогену (водню), у яких атоми Карбону з'єднані між собою одинарними зв'язками, а всі інші

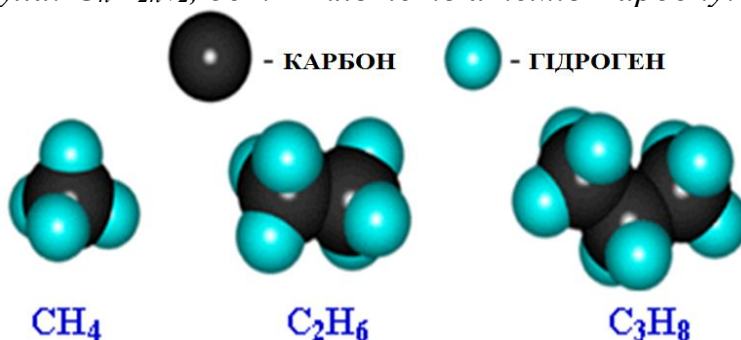
валентності повністю насичені воднем.

Алкани – назва насичених вуглеводнів згідно з міжнародною номенклатурою.

Парафіни – назва, що склалася історично, вона відображає властивості цих сполук (від лат. *parrum affinis* – малоактивний).

Насиченими ці вуглеводні називають в зв'язку з повним насиченням вуглецевого ланцюга атомами водню (гідрогену).

Загальна формула: C_nH_{2n+2} , де n – кількість атомів Карбону.



Номенклатура алканів

- Для найпростіших алканів (C_1 - C_4) прийнято тривіальні назви: метан, етан, пропан, бутан, але, починаючи з 5-го представника, назви утворюються від назв грецького числівника шляхом додавання суфіксу –*ан*: пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан і т.д.

Радикал – це частина з вільною валентністю, котра утворюється при відокремленні атома гідрогену від вуглеводню. Характерний суфікс радикалу – *ил* (загальна назва алкил, формула C_nH_{2n+1})

7. Гомологічний ряд метану. Представники, їх радикали

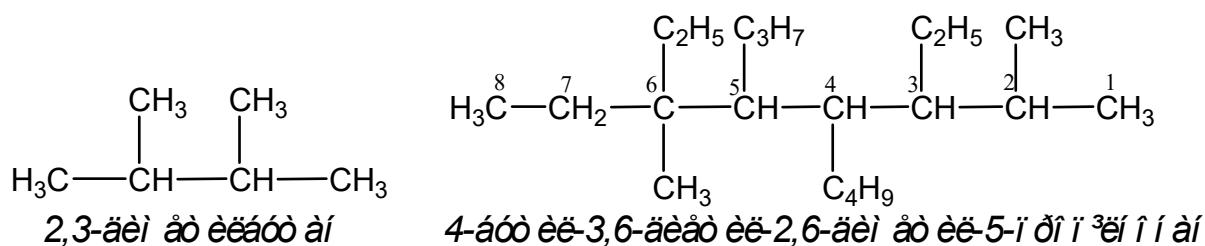
Кільк. атомів Карбону	Формула алкану	Назва алкану	Формула радикалу	Назва радикалу
1	CH_4	Метан	CH_3-	Метил
2	C_2H_6	Етан	C_2H_5-	Етил
3	C_3H_8	Пропан	C_3H_7-	Пропил
4	C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9-	Бутил
5	C_5H_{12}	Пентан	$C_5H_{11}-$	Пентил (амил)
6	C_6H_{14}	Гексан	$C_6H_{13}-$	Гексил
7	C_7H_{16}	Гептан	$C_7H_{15}-$	Гептил
8	C_8H_{18}	Октан	$C_8H_{17}-$	Октил
9	C_9H_{20}	Нонан	$C_9H_{19}-$	Нонил
10	$C_{10}H_{22}$	Декан	$C_{10}H_{21}-$	Децил
11	$C_{11}H_{24}$	Ундекан	$C_{11}H_{23}-$	Ундецил
12	$C_{12}H_{26}$	Додекан	$C_{12}H_{25}-$	Додецил

Гомологічний ряд – це ряд сполук, які розташовані згідно збільшення молекулярної маси, де наступна сполука відрізняється від попередньої на групу $-CH_2-$. Ця група називається *гомологічною різницею*. Явище існування гомологічних рядів називається *гомологія*. Речовини, що належать до одного гомологічного ряду мають однакові хімічні властивості.

8. Номенклатура алканів, їх ізомерів та радикалів

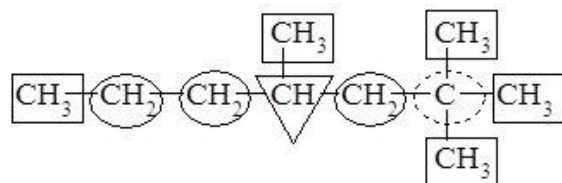
Систематична номенклатура IUPAC:

- Обирають найдовший вуглецевий ланцюг.
- Нумерацію атомів Карбону починають з того кінця молекули, де ближче знаходиться найменший радикал.
- Спочатку називають вуглецеві замісники, потім радикали відповідно до абетки.
- Місце положення кожного радикала вказують арабськими цифрами, а їх кількість грецькими числівниками, після цифри.



Згідно положення атомів Карбону в ланцюзі розрізняють:

- *Первинний* – це атом С, який витратив на зв'язок з іншими атомами С тільки 1 з чотирьох валентностей
- *Вторинний* – витратив на з'єднання з сусідніми С-атомами дві свої валентності
- *Третинний* – витратив три валентності з 4-х на сполучення з іншими С-атомами
- *Четвертинний* – всі чотири валентності використав на з'єднання з сусідніми С-атомами



- - первинний атом Карбону
- - вторинний атом Карбону
- ▽ - третинний атом Карбону
- (dashed) - четвертинний атом Карбону

Існує поняття *ступінь гідрогенізації С-атому* (гідрогенізований С- атом). Воно означає, скільки атомів гідрогену (водню) зв'язано з даним С- атомом. Тобто, найбільш гідрогенізованим є первинний С- атом, а найменш – третинний.

9. Фізичні та хімічні властивості алканів

Фізичні властивості алканів

Всі алкани не розчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках. Всі горять. Зі збільшенням довжини ланцюга змінюється їх агрегатний стан:

$C_1 - C_4$ – гази

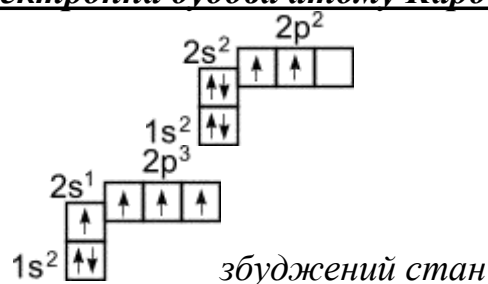
$C_5 - C_{16}$ – рідини

$> C_{17}$ – тверді речовини

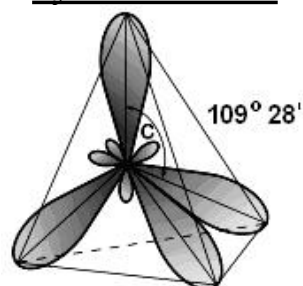
Зі збільшенням довжини ланцюга підвищується температура кипіння, плавлення та інші константи.

Метан, етан та інші нижчі гомологи не мають запаху, середнім – властивий запах бензину.

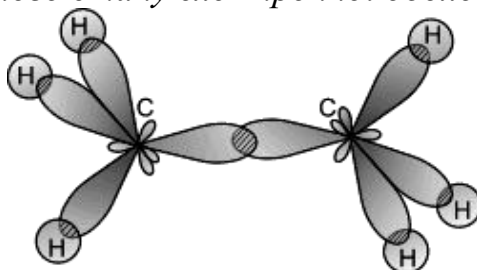
Електронна будова атому Карбону



Будова алканів



Модель sp^3 - гібридного стану електронної оболонки атому Карбону



Утворення молекули етану перекриттям двох гібридних електронних хмар атомів Карбону

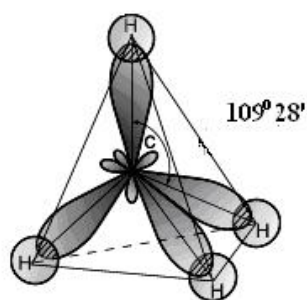


Схема електронної будови молекули метану

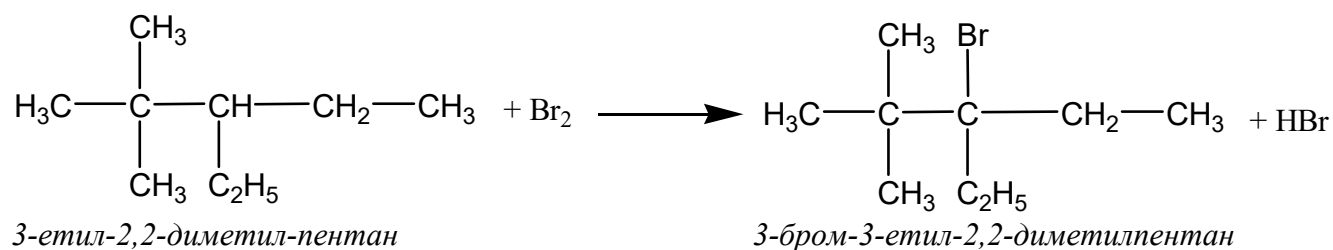
Хімічні властивості алканів

I. Реакції заміщення:

Всі реакції заміщення у алканів проходять вибірково, згідно першого правила Марковнікова:

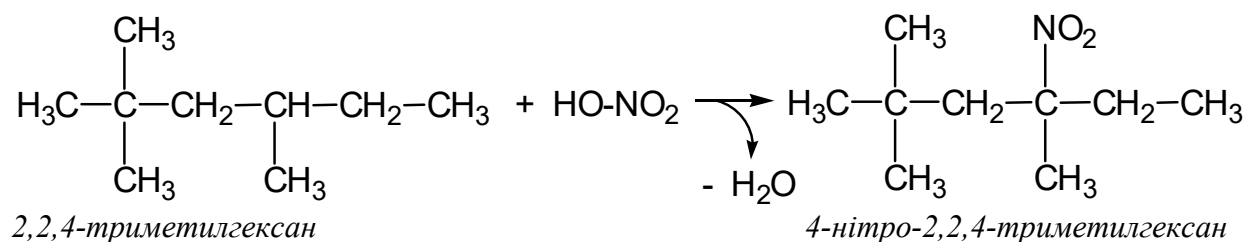
заміщення атому Гідрогену легше за все відбувається біля менш гідрогенізованого третинного атома Карбону, потім біля вторинного і в останню чергу біля первинного.

1. Галогенування



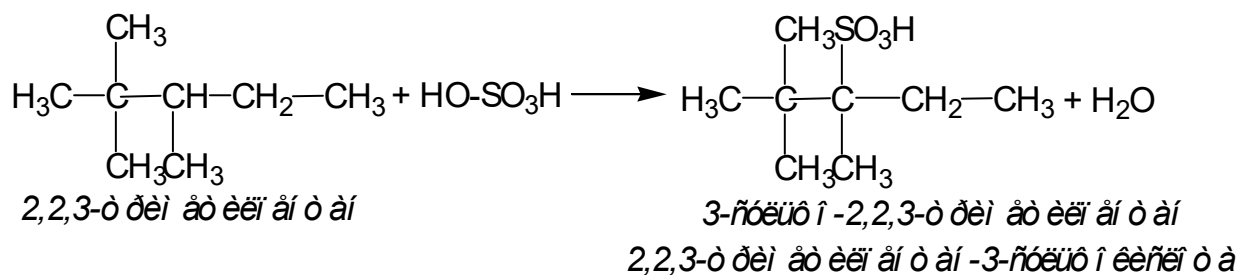
Галогенопохідні – органічні розчинники, антисептики, використовуються в органічному синтезі.

2. Нітрування алканів (реакція Коновалова)



Нітросполуки алканів горять, вибухонебезпечні, використовуються для виготовлення вибухових речовин, входять до складу ракетного палива.

3. Взаємодія з концентрованою H_2SO_4



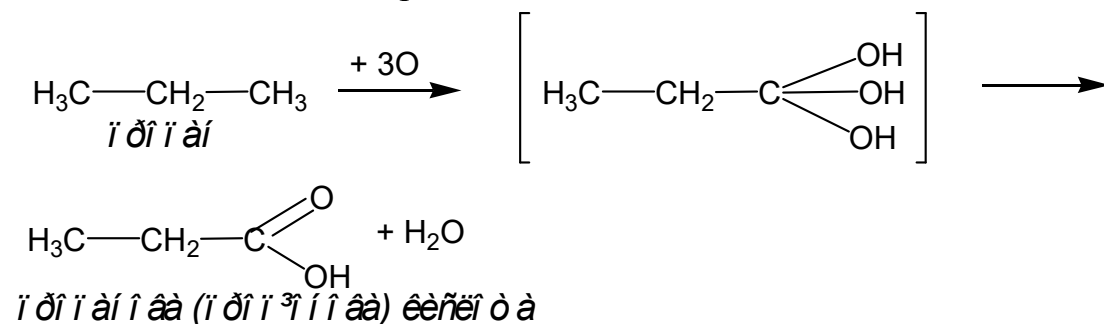
Реакція проходить подібно реакції нітрування. Алкансульфокислоти використовуються для одержання миючих засобів, так як вони відносяться до ПАР (детергентів).

II. Реакції окиснення:

Як уже зазначалось, алкани за звичайних умов не окиснюються. На них не діють ні кисень, ні такі сильні окисники, як хромова кислота чи калій перманганат.

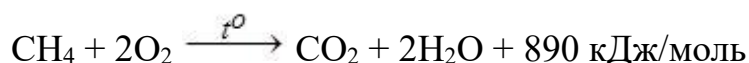
1. Каталітичне окиснення

У промисловості реакцію окиснення насичених вуглеводнів використовують для одержання оксигеновмісних сполук. Алкани окиснюють киснем повітря при температурі 150–200°C у присутності каталізаторів (солі Mn, Cr, Pb та ін.). Продуктами такого окиснення є спирти, альдегіди, кетони або карбонові кислоти.



2. Горіння

При високій температурі алкани горять з виділенням великої кількості теплоти:



III. Крекінг алканів (від англ. *cracking* – розщеплення) – процес розщеплення алканів.

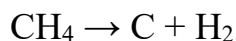
Крекінг – процес термічного розкладання вуглеводнів, в основі якого лежать реакції розщеплення вуглецевого ланцюга великих молекул з утворенням сполук з більш коротким ланцюгом.

Крекінг алканів є основою переробки нафти з метою отримання продуктів меншої молекулярної маси, які використовуються як моторне паливо, мастильні масла і т.п., а також сировини для хімічної і нафтохімічної промисловості. Для здійснення цього процесу використовуються два способи: термічний крекінг (при нагріванні без доступу повітря) і каталітичний крекінг (більше помірно нагрівання у присутності каталізатора).

Термічний крекінг. При температурі 450-700 °С алкани розпадаються за рахунок розриву зв'язків С-С (міцніші зв'язки С-Н при такій температурі зберігаються) і утворюються алкани і алкени з меншим числом вуглецевих атомів

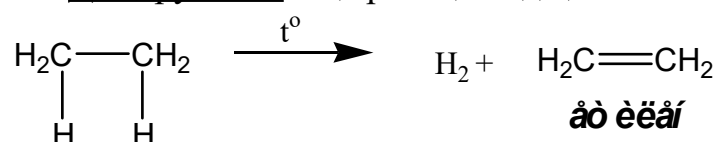


Перетворення алканів при вищих температурах (700-1000°С) називається піролізом. В даних умовах спостерігається глибший розклад алканів з утворенням ацетиленових вуглеводнів, сажі або коксу, водню тощо.



Каталітичний крекінг проводять у присутності каталізаторів (зазвичай оксидів алюмінію і кремнію) при температурі 450 ° С і атмосферному тиску. При цьому поряд з розривом молекул відбуваються реакції ізомеризації і дегідрування. Дегідрування алканів застосовується для одержання алкенів, алкінів та алкадієнів і відбувається при підвищених температурах з застосуванням каталізаторів (Pt, Ni, Cr₂O₃ тощо).

Дегідрування – це реакція відщеплення водню.



10. Застосування алканів

✓ Газоподібні алкани (метан та пропан-бутанова суміш) використовуються в якості цінного палива.

- ✓ Рідкі вуглеводні складають значну частку в моторних і ракетних паливах та використовуються в якості розчинників.
- ✓ Вазелінове масло (суміш рідких вуглеводів з кількістю атомів Карбону до 15) – прозора рідина без запаху і смаку, застосовується в медицині, парфумерії та косметиці.
- ✓ Вазелінове масло (суміш рідких вуглеводнів з кількістю атомів Карбону до 15) – прозора рідина без запаху і смаку, застосовується в медицині, парфумерії та косметиці.
- ✓ Вазелін (суміш рідких і твердих насичених вуглеводнів з числом вуглеводних атомів до 25) застосовується для приготування мазей, які використовуються в медицині.
- ✓ Парафін (суміш твердих алканів $C_{19}-C_{35}$) – біла тверда маса без запаху та смаку - використовується для виготовлення свічок, просочення сірників і пакувального паперу, для теплових процедур в медицині.
- ✓ Нормальні насичені вуглеводні середньої молекулярної маси застосовуються як поживний субстрат в мікробіологічному синтезі білку з нафти.
- ✓ В сучасній нафтохімічній промисловості насичені вуглеводні є базою для одержання різноманітних органічних сполук, важливою сировиною в процесах одержання напівпродуктів для виробництва пластмас, каучуків, синтетичних волокон, миючих засобів та багатьох інших речовин.

ЛЕКЦІЯ 2: НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ - АЛКЕНИ, АЛКАДІЄНИ ТА АЛКІНИ

1. Алкени: визначення, номенклатура, ізомерія.
2. Фізичні та хімічні властивості алкенів.
3. Застосування алкенів.
4. Дієнові вуглеводні: визначення, номенклатура, класифікація, ізомерія.
5. Фізичні та хімічні властивості дієнів.
6. Застосування дієнових вуглеводнів.
7. Алкіни: визначення, номенклатура, ізомерія.
8. Фізичні та хімічні властивості алкінів.
9. Застосування алкінів.

Ненасичені вуглеводні – це сполуки, які містять менше гідрогену, ніж відповідні насичені вуглеводні. Для них характерним є наявність кратних зв'язків (подвійних чи потрійних).

1. Алкени: визначення, номенклатура, ізомерія

Алкени

(Етиленові вуглеводні, олефіни – від французького *olefants gas* – олеїноутворюючий газ). В своєму складі мають один подвійний зв'язок.

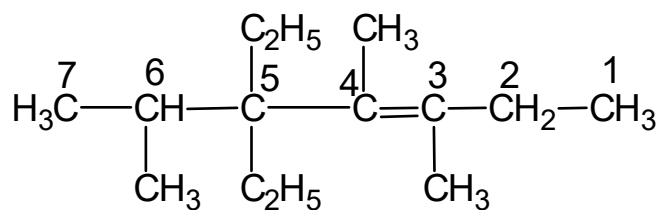
Найпростіший представник алкенів $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ *етилен*, тому група має назву етиленові. Назва олефіни застаріла, але назвали так, бо в результаті реакції з хлором та бромом утворюють нерозчинні у воді рідини – масла (олії).

Загальна формула ряду алкенів C_nH_{2n} .

Номенклатура алкенів:

В хімічній літературі досить часто трапляються тривіальні назви алкенів: етилен, пропілен, амілен. Іноді алкени називають за раціональною номенклатурою як похідні етилену.

- Назва алкенів утворюється від назви відповідних алканів шляхом заміни суфікса **-ан** на **-ен**.
- Перед суфіксом ставиться цифра, що вказує **після** якого атому карбону знаходиться подвійний зв'язок.
- Головний ланцюг вибирають таким чином, щоб він обов'язково мав подвійний зв'язок і нумерація починається з того кінця, ближче до якого він знаходиться.
- Перед назвою головного ланцюга вказуємо радикали за алфавітом.

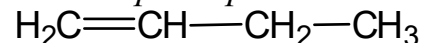


5,5-диетил-3,4,6-триметилгепт-3-ен

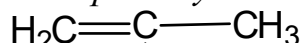
Ізомерія

1. Структурна ізомерія

А. Ізомерія карбонового скелета (прямий чи розгалужений)

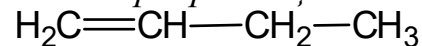


бут-1-ен

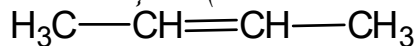


2-метилпропен

Б. Ізомерія розміщення подвійних зв'язків в ланцюзі (починається з бутену)



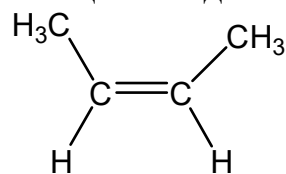
бут-1-ен



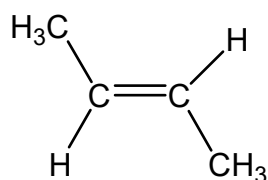
бут-2-ен

2. Просторова (геометрична) або цис-, транс-ізомерія.

– обумовлена різним положенням груп та атомів у просторі відносно площини подвійного зв'язку.



цис-ізомер
цис-бут-2-ен



транс-ізомер
транс-бут-2-ен

2. Фізичні та хімічні властивості алкенів

Фізичні властивості алкенів

Алкени – безбарвні речовини, нерозчинні в воді, але добре розчиняються в неполярних розчинниках, таких як бензен, діетиловий етер, хлороформ.

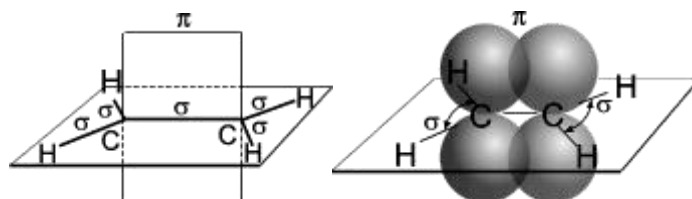
Їхня густина менша, ніж густина води. За фізичними властивостями етиленові вуглеводні подібні до алканів:

C₂ – C₄ – гази

C₅ – C₁₆ – рідини

> C₁₇ – тверді речовини

Будова алкенів



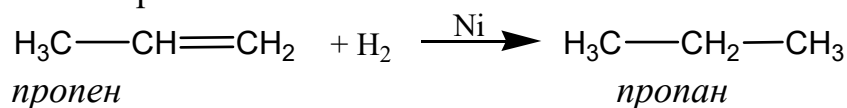
Атоми Карбону в молекулі етилену перебувають у стані sp^2 -гібридації, тобто в гібридації беруть участь одна s - та дві p -орбіталі. В результаті утворюються три sp^2 -гібридні орбіталі, що лежать в одній площині під кутом 120° . Будова молекули в просторі – трикутна (тригональна).

Хімічні властивості алкенів

I. Реакції приєднання

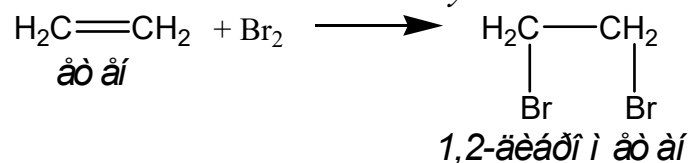
1. Гідрування

Алкени легко приєднують водень за наявності каталізаторів (Pt, Pd, Ni), утворюючи насичені вуглеводні (алкани). Реакція використовується в промисловості для одержання алканів газової та бензинової фракцій, а також при виготовленні миючих засобів.



2. Галогенування

Алкени за звичайних умов приєднують галогени, утворюючи при цьому дигалогенопохідні алканів, що містять атоми галогену біля сусідніх атомів карбону. *Знебарвлення алкеном бромної води є якісною реакцією на наявність подвійного зв'язку.*



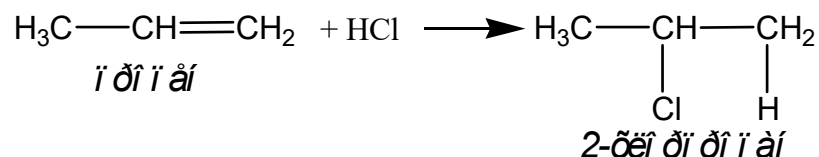
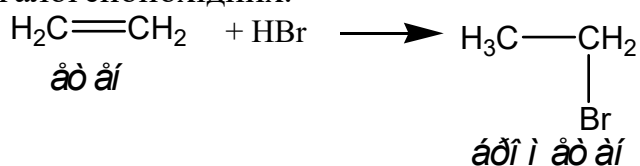
3. Приєднання галогеноводнів

II правило Марковникова:

в реакціях приєднання (галогеноводнів та води) до ненасичених вуглеводнів, Гідроген приєднується до більш гідрогенізованого атому Карбону по місцю розриву подвійного зв'язку, тобто до атому Карбону, який зв'язаний з

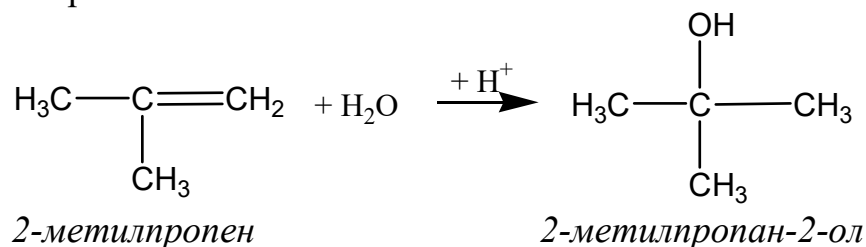
більшою кількістю атомів Гідрогену, а інша частина молекули – до менш гідрогенізованого.

Етилен та його гомологи приєднують галогеноводні з утворенням галогенопохідних.



4. Гідратація (приєднання води)

В присутності мінеральних кислот олефіни приєднують воду, утворюючи спирт.



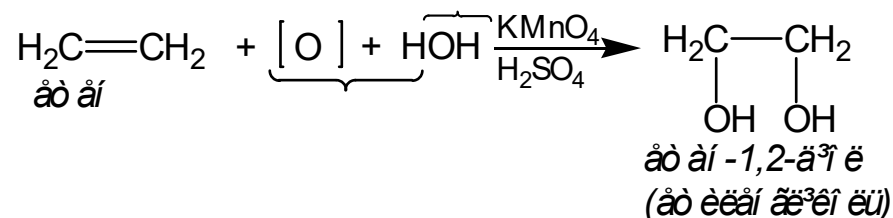
II. Реакції окиснення:

1. Горіння – при спалюванні на повітрі олефіни дають вуглекислий газ і воду.

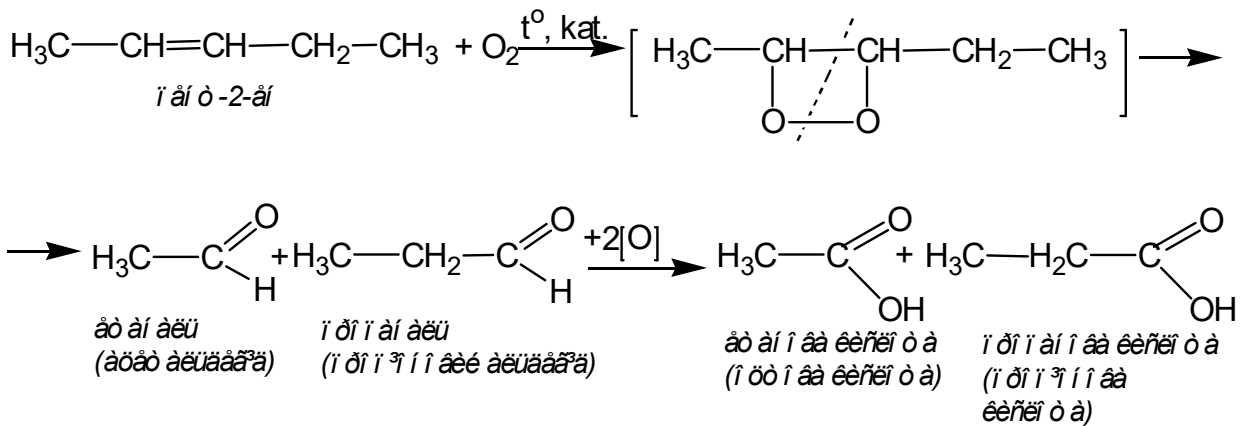


2. Окиснення атомарним киснем у водному середовищі (реакція Вагнера)

В результаті окиснення алкенів розбавленим розчином перманганату калію утворюються двоатомні спирти – гліколі. В результаті реакції спостерігається знебарвлення розчину перманганату калію, що є **якісною реакцією** на подвійний зв'язок.



3. В результаті «жорсткого» окиснення алкенів (пероксидне окиснення) відбувається повний розрив подвійного зв'язку з утворенням кислот або кетонів.



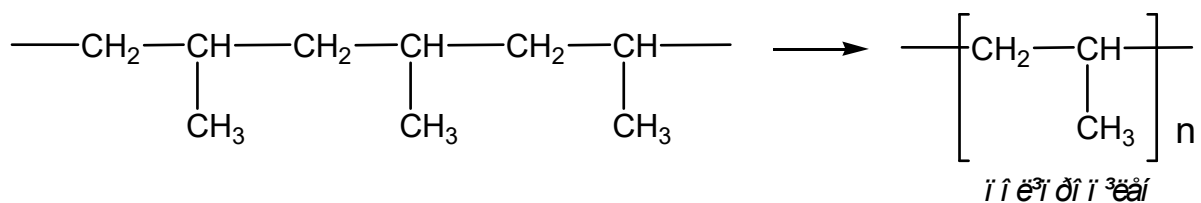
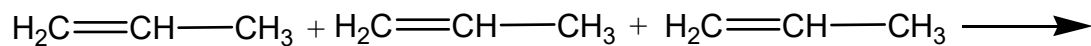
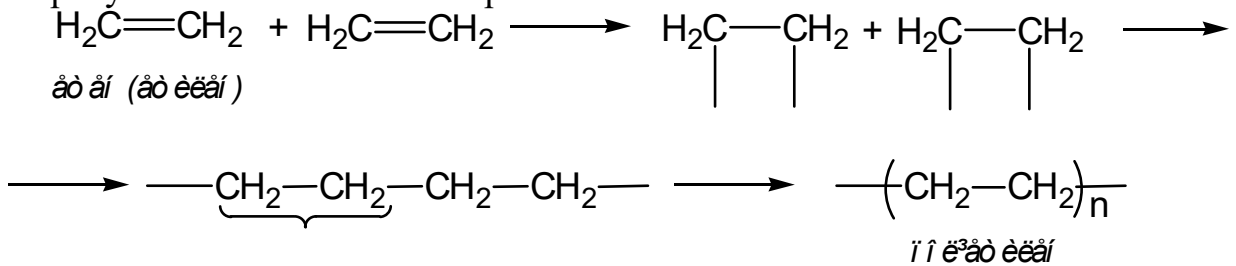
III. Реакції полімеризації:

Реакцією полімеризації називають процес утворення високомолекулярної сполуки (полімеру) шляхом з'єднання між собою молекул вихідної низькомолекулярної сполуки (мономеру). В результаті полімеризації подвійні зв'язки в молекулах вихідної ненасиченої сполуки "розкриваються", і за рахунок утворених вільних валентностей ці молекули з'єднуються одна з одною. Полімеризація алкенів відбувається під дією температури, тиску, опромінення, вільних радикалів або каталізаторів.

Від механізму реакції полімеризація буває двох видів: ланцюгова і ступінчата.

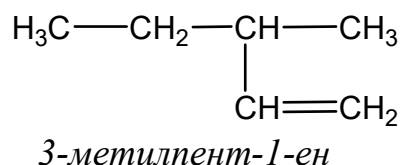
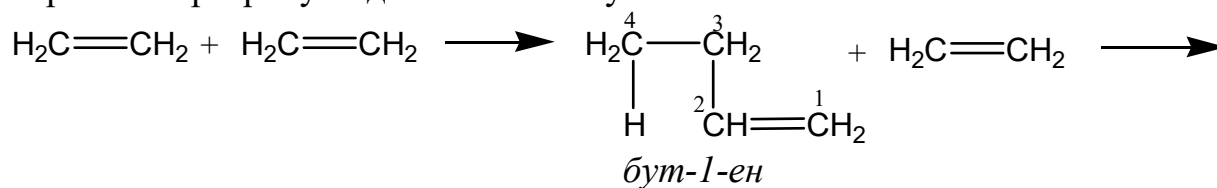
1. Ланцюгова полімеризація

Одночасно розриваються π -зв'язки у багатьох молекулах, цими вільними валентностями зв'язуються молекули мономеру в полімер. Цей процес потребує великої кількості енергії.



2. Ступінчата полімеризація

Зв'язок розривається в одній молекулі, друга молекула приєднується до першої без розриву подвійного зв'язку.



3. Застосування алкенів

З алкенів добувають чимало різних продуктів:

- ✓ поліетилен і поліпропілен використовують у виробництві пластмас;
- ✓ з етену добувають етиловий спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), який у подальшому використовують у виробництві інших речовин (барвників, ліків, тощо);
- ✓ етен використовують для прискорення досягання фруктів і овочів;
- ✓ 1,2-дихлороетан ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) є розчинником і засобом знищення шкідників сільськогосподарських культур;
- ✓ хлороетан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) застосовують для анестезії.

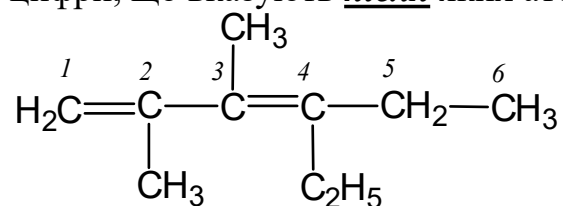
4. Дієнові вуглеводні: визначення, номенклатура, класифікація, ізомерія.

Алкадієни (дієнові вуглеводні)

ненасичені аліфатичні вуглеводні, молекули яких містять два подвійних зв'язки. Загальна формула алкадієнів $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Номенклатура алкадієнів

- За правилами IUPAC головний ланцюг молекули алкадієну повинен мати обидва подвійні зв'язки.
- Нумерація атомів Карбону в ланцюзі починається з того кінця, ближче до якого знаходиться один із подвійних зв'язків.
- Назви алкадієнів утворюють від назви відповідних алканів, при цьому остання літера (-н) змінюється закінченням – **дієн**, перед яким ставлять цифри, що вказують **після** яких атомів Карбону знаходяться подвійні зв'язки.



4-етил-2,3-диметилгекса-1,3-дієн

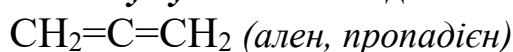
Властивості алкадієнів значною мірою залежать від взаємного розташування подвійних зв'язків в їх молекулах. Розрізняють три типи зв'язків:

Ізольовані – подвійні зв'язки розділені в ланцюзі двома або більшою кількістю одинарних:



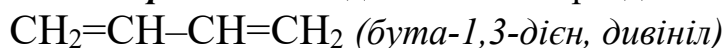
Розділені таким чином подвійні зв'язки не мають взаємного впливу один на одного, тому алкадієни цього типу проявляють хімічні властивості, які характерні для алкенів.

Кумульовані – подвійні зв'язки розташовані біля одного атома карбону:



Подібні дієни (алєни) є досить рідким типом сполук.

Спряжені – подвійні зв'язки розділені одним одинарним:

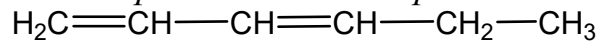


Представляють найбільшу зацікавленість. Вони відрізняються характерними властивостями, обумовленими електронною будовою молекул. Окремі представники цих дієнів широко використовуються у виробництві синтетичних каучуків та різних органічних речовин, які входять до структури біологічно активних речовин (каротиноїди, вітаміни А, Е, К та ін.).

Ізомерія спряжених дієнів

1. Структурна ізомерія

А. Ізомерія положення спряжених подвійних зв'язків



гекса-1,3-дієн

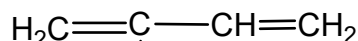


гекса-2,4-дієн

Б. Ізомерія вуглецевого скелету



і-аї-ò-à-1,3-ä³í

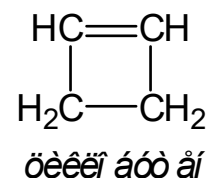
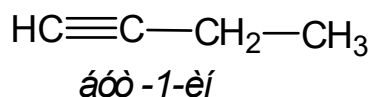
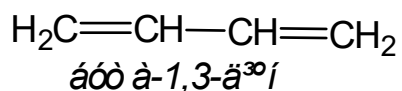


2-í-àò-ééáóò-à-1,3-ä³í

(³çí-í-ðáí)

В. Міжкласова ізомерія з алкінами та циклоалкєнами.

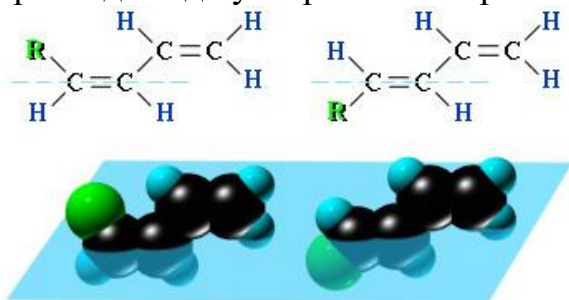
Наприклад, молекулярній формулі C_4H_6 відповідають наступні сполуки:



2. Просторова ізомерія

Дієни, що мають різні замісники біля атомів Карбону сполучених подвійним зв'язком, подібно алкенам, проявляють *цис-транс-ізомерію*.

Крім того, можливим є поворот σ -зв'язку, який розділяє подвійні зв'язки, що призводить до утворення поворотних ізомерів.

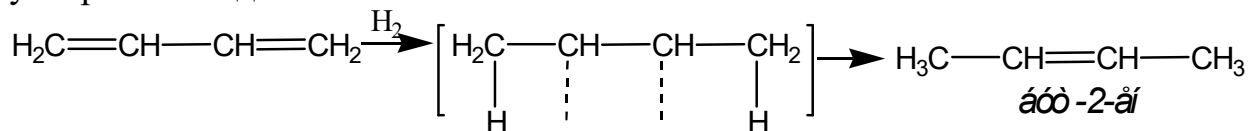


Хімічні властивості спряжених дієнів

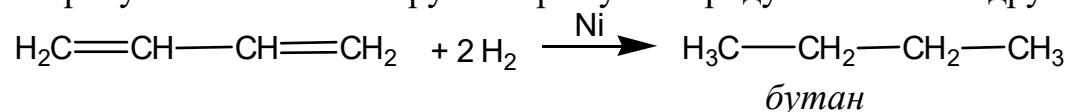
I. Реакції приєднання:

1. Гідрування (приєднання водню)

При гідруванні бута-1,3-дієну утворюється бут-2-ен, тобто відбувається 1,4-приєднання. При цьому подвійні зв'язки розриваються, до крайніх атомів вуглецю C1 та C4 приєднуються атоми водню, а вільні валентності утворюють подвійний зв'язок між атомами C2 і C3:

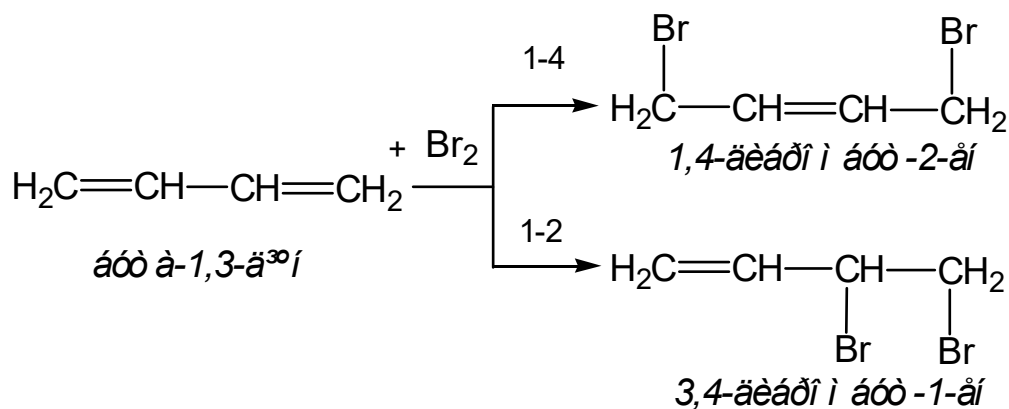


В присутності каталізатору Ni отримуємо продукт повного гідрування:



2. Галогенування

Бута-1,3-дієн, приєднуючи одну молекулу брому, утворює дибромпохідне з одним подвійним зв'язком, в якому атоми бромов розташовані біля 1-го та 4-го атома Карбону, а подвійний зв'язок – між 2-м і 3-м атомами Карбону.

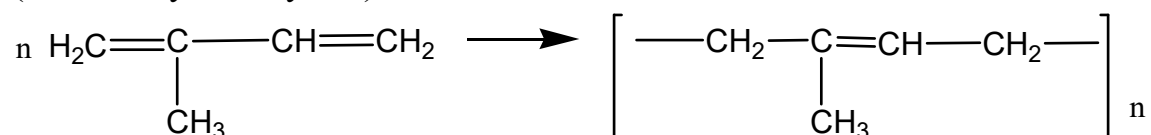


При надлишку бром у приєднується ще одна його молекула за місцем подвійного зв'язку, який залишився, з утворенням *1,2,3,4-тетрабромбутану*.

II. Полімеризація спряжених дієнів (каучуки):

Натуральний каучук – природний високомолекулярний ненасичений вуглеводень складу $(C_5H_8)_n$, де n складає 1000 – 3000 одиниць.

Встановлено, що цей полімер складається з *1,4-цис-ізопрену* (2-метилбутадієну-1,3).



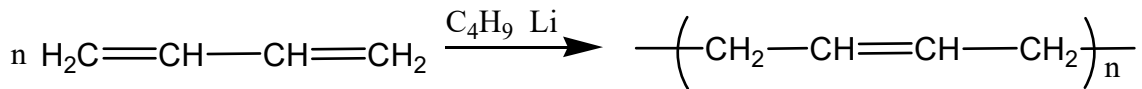
Натуральний (природний) каучук був відомий ще індійцями доколумбівської Америки, який вони добували з соку південноамериканського дерева *гевеї*. Від цього способу добування і походить назва каучук (саа-о-чу), що на стародавній мові майя означає «сльози дерева». В Європу каучук був завезений на початку XIX ст. Гевея в промислових масштабах культивується в Бразилії, Індонезії та інших тропічних країнах.

Відомі ще деякі рослини-каучуконоси: звичайний фікус,

окремі види кульбаби (кок-сагіз, тау-сагіз), гваюла, ваточник, який поширений в Україні. Проте вміст каучуку в них порівняно не високий.



Перший *синтетичний каучук* був отриманий за методом С.В. Лебедева в результаті полімеризації дивінілу (бутадієну-1,3) при дії металічного натрію. Сировиною для одержання бутадієну-1,3 був етиловий спирт.



Вулканізація каучуку. Сирий каучук має низьку міцність і дуже липкий, особливо при нагріванні, а на морозі стає твердим і ламким. Тому для виготовлення різних виробів у сирому вигляді каучук непридатний. Свої цінні властивості каучук набуває при вулканізації, тобто при нагріванні з сіркою. Вулканізований каучук називають *гумою*.

При процесі вулканізації з каучуку, сірки і наповнювача (переважно сажі) виготовляють суміш, якою наповнюють відповідні форми і під тиском нагрівають. При 130-160°C каучук взаємодіє з сіркою і його молекули зв'язуються між собою атомами сірки (рис. 1). Частково вони зв'язуються між собою і безпосередньо. Зв'язок між ними здійснюється за рахунок вільних валентностей, які виникають при розриві подвійних зв'язків.

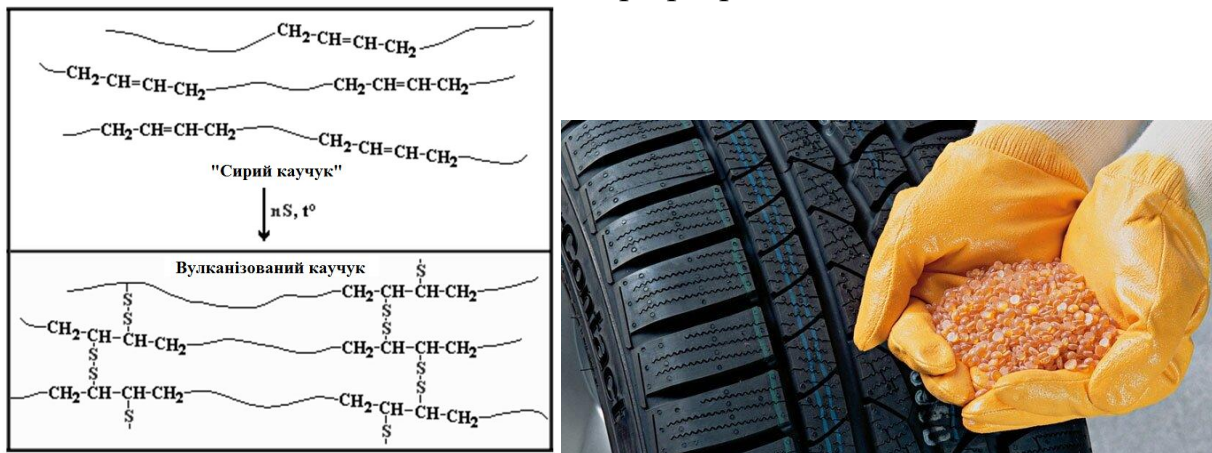
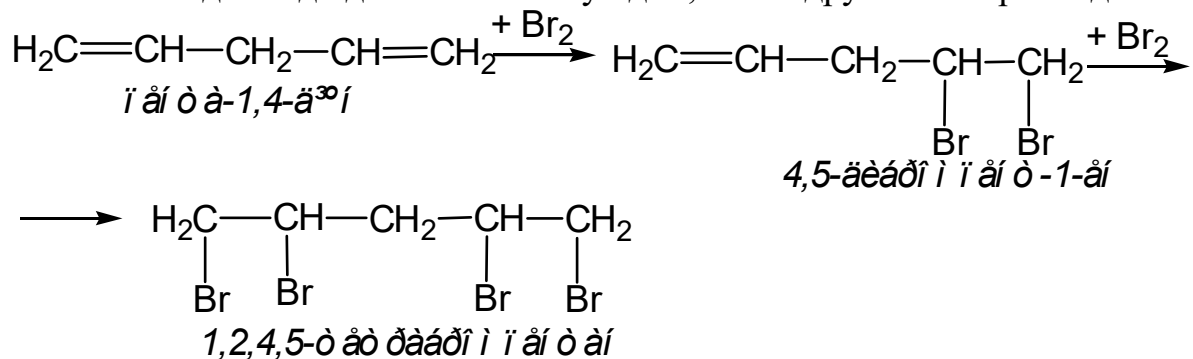


Рис. 1. Вулканізація каучуку

Хімічні властивості дієнів з ізольованими подвійними зв'язками

За властивостями ці вуглеводні близькі до алкенів і вступають у звичайні реакції приєднання. Відмінність їх полягає в тому, що до кожної молекули цих дієнів можуть послідовно приєднатися дві молекули реагенту (наприклад, H_2 , Br_2 , HCl і т.д.). При цьому обидва подвійні зв'язки реагують незалежно один від одного: спочатку один, потім другий. Наприклад:



6. Застосування дієнових вуглеводнів

Найбільш поширена галузь гумового виробництва – шинне виробництво. Окрім шин з гуми виробляють транспортувальні стрічки, привідні ремені, муфти зчеплення, баки, трубопроводи, шланги, ущільнювачі, облицювальні матеріали для меблів, взуття, спецодяг, фарби тощо (рис. 2).



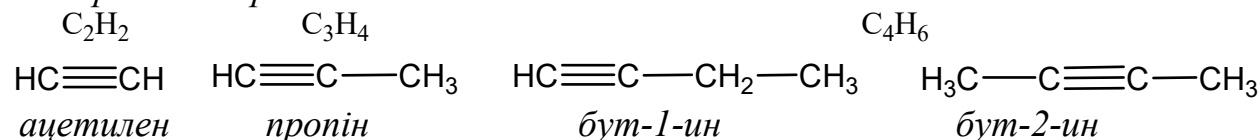
Рис. 2. Застосування дієнових вуглеводнів

7. Алкіни: визначення, номенклатура, ізомерія

Алкіни

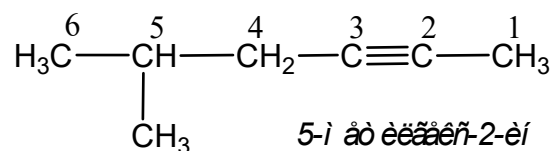
Ацетиленові вуглеводні – ненасичені аліфатичні вуглеводні, молекули яких містять потрійний зв'язок. Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} .

Найпростіші представники:



Номенклатура алкінів:

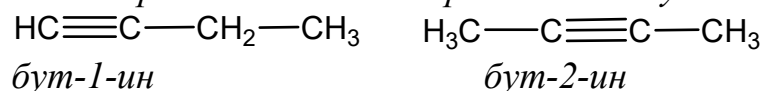
- Назви ацетиленових вуглеводнів утворюються від назви відповідних насичених вуглеводнів шляхом заміни суфіксу **-ан** на **-ин (-ін)**.
- Перед суфіксом ставиться цифра, яка показує **після** якого атому Карбону знаходиться потрійний зв'язок.
- Нумерація починається з того кінця, ближче до якого стоїть потрійний зв'язок.



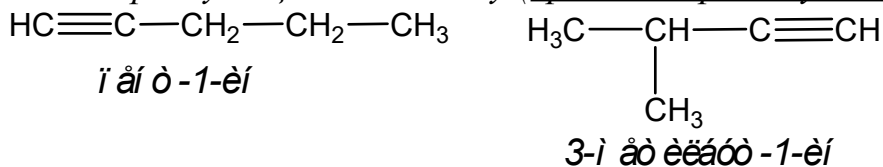
Ізомерія алкінів

1. Структурна ізомерія

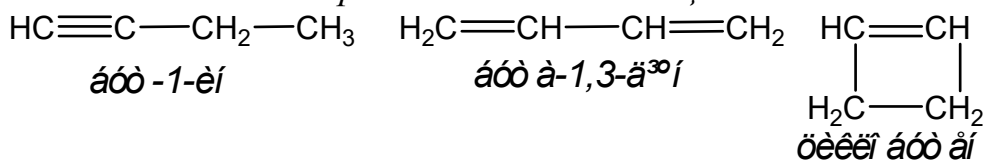
А. Ізомерія положення потрійного зв'язку



Б. Ізомерія вуглецевого скелету (прямий чи розгалужений)



В. Міжкласова ізомерія з алкадієнами та циклоаленами:



8. Фізичні та хімічні властивості алкінів

Фізичні властивості алкінів

Алкіни – безбарвні сполуки, нерозчинні в воді з густиною менше 1. $\text{C}_2 - \text{C}_4$ – гази, $\text{C}_5 - \text{C}_{16}$ – рідини, $\geq \text{C}_{17}$ – тверді речовини. Температури кипіння та плавлення ацетиленових вуглеводнів збільшуються з ростом їх молекулярної маси.

Будова молекули ацетилену

Атоми Карбону в молекулі ацетилену знаходяться в стані *sp*-гібридизації. Це означає, що кожен атом вуглецю має дві гібридні *sp*-орбіталі, осі яких розташовані на одній лінії під кутом 180° одна до одної, а дві *p*-орбіталі залишаються негібридними (рис. 3).

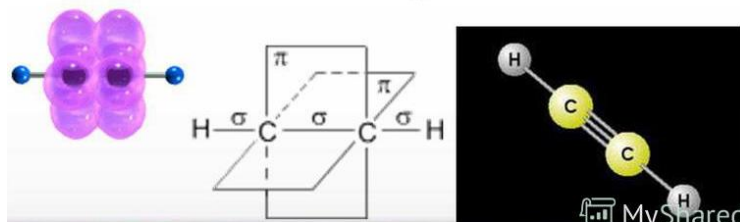


Рис. 3. Будова молекули ацетилену

Дві негібридні *p*-орбіталі кожного атому вуглецю, розташовані перпендикулярно одна до одної та перпендикулярно напрямку σ -зв'язків, взаємно перекриваються і утворюють два π -зв'язки. Таким чином, потрійний зв'язок характеризується поєднанням одного σ - та двох π -зв'язків (рис. 4).

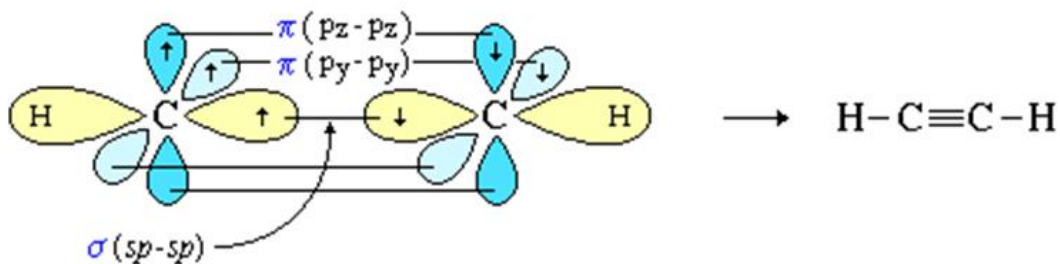


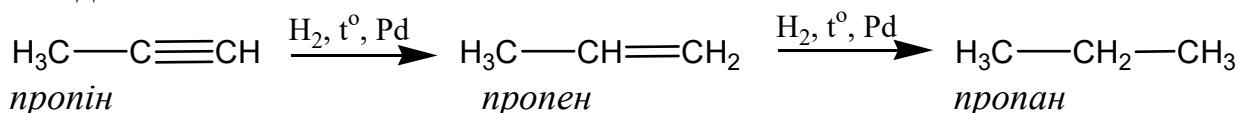
Рис. 4. Утворення потрійного зв'язку C≡C

Хімічні властивості алкінів

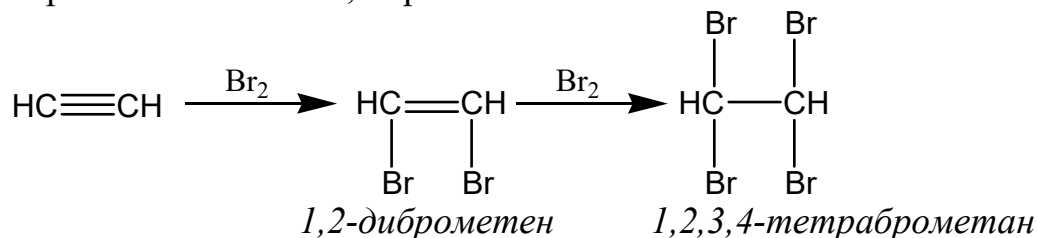
I. Реакції приєднання:

1. Приєднання Гідрогену (гідрогенізація)

Гідрування алкінів відбувається при нагріванні з такими ж металічними каталізаторами (Ni, Pd або Pt), як і у випадку алкенів, але з меншою швидкістю.

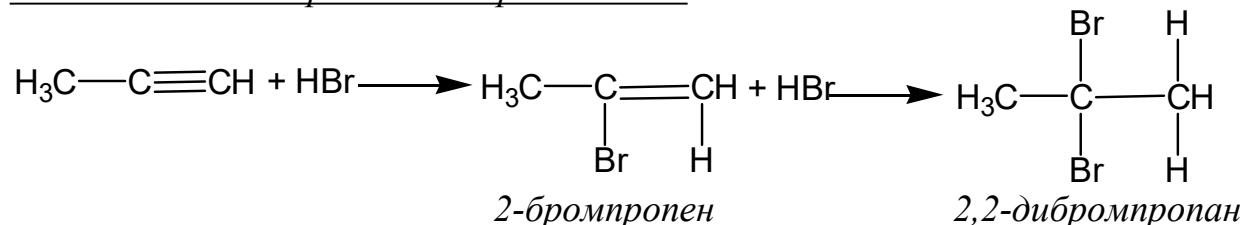


2. Приєднання галогенів (галогенування). Алкіни знебарвлюють бромну воду (**якісна реакція на потрійний зв'язок**). Реакція галогенування алкінів перебігає повільніше, порівняно з алкенами.



3. Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування)

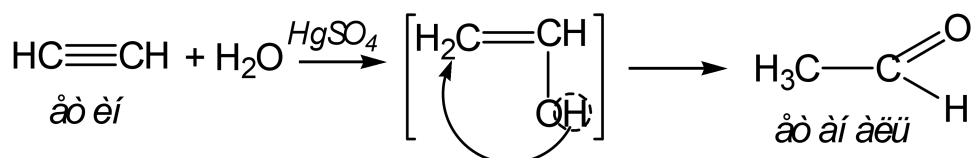
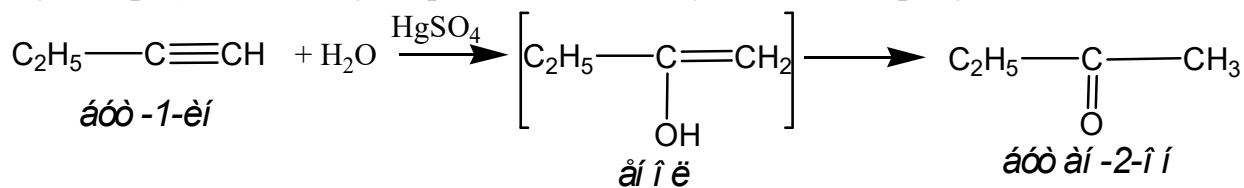
Продукти, що утворюються в результаті реакції визначаються у відповідності з 2 правилом Марковникова.



4. Приєднання води (гідратації, реакція Кучерова)

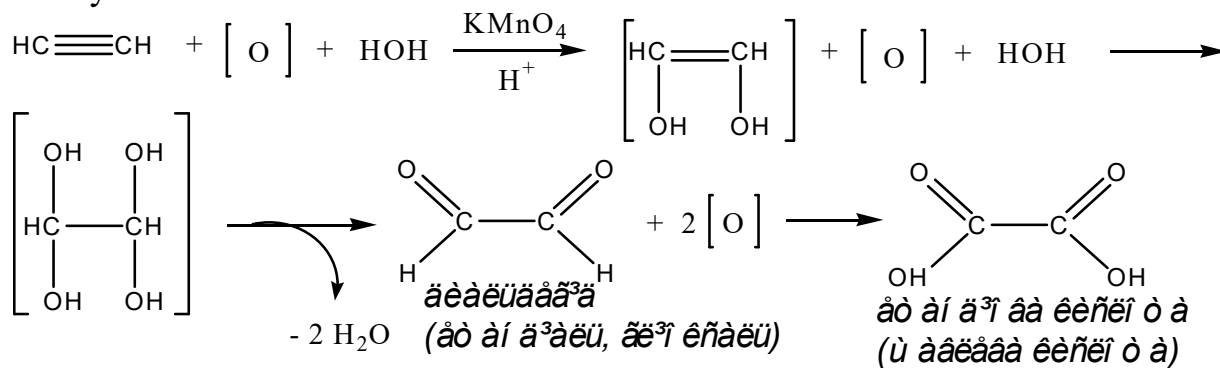
Приєднання води відбувається в присутності сульфату ртуті. Цю реакцію відкрив та дослідив у 1881 році М.Г.Кучеров. Приєднання води проходить по правилу Марковникова. При цьому утворений нестійкий спирт з

гідроксильною групою при подвійному зв'язку (так званий, енол) ізомерується в більш стійку карбонільну сполуку – **кетон** (кето-енольна таутомерія). У випадку гідратації *ацетилену* кінцевим продуктом є **альдегід**.



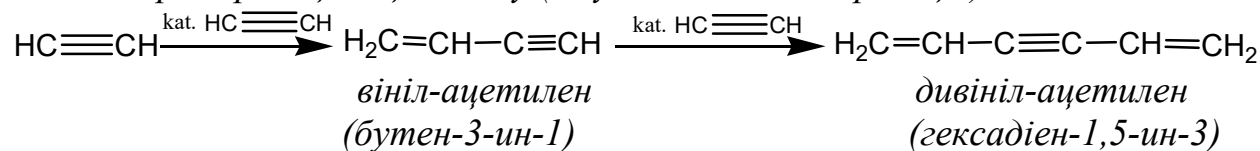
II. Реакції окиснення атомарним Оксигеном у водному середовищі:

Алкини, як і всі ненасичені вуглеводні, добре окиснюються розчином KMnO_4 підкисленим H_2SO_4 . Гомологи ацетилену за цих умов утворюють *альдегідо-кетони* або *дикетони* в залежності від положення потрійного зв'язку.

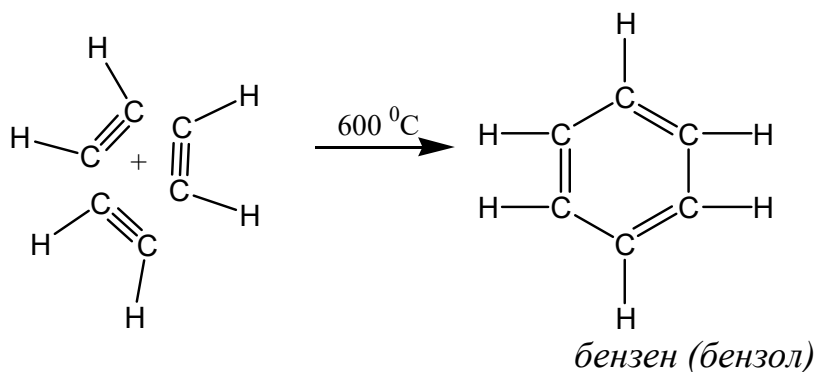


III. Реакції полімеризації:

1. При дії комплексних солей міді (купрум) відбувається димеризація та лінійна тримеризація ацетилену (ступінчата полімеризація).



2. При нагріванні ацетилену в присутності активованого вугілля (реакція Зелінського) відбувається циклічна тримеризація з утворенням бензену (циклічна полімеризація).



9. Застосування алкінів

З алкінів добувають чимало різних продуктів. Проте, найбільше застосування має *етин* (ецетилен):

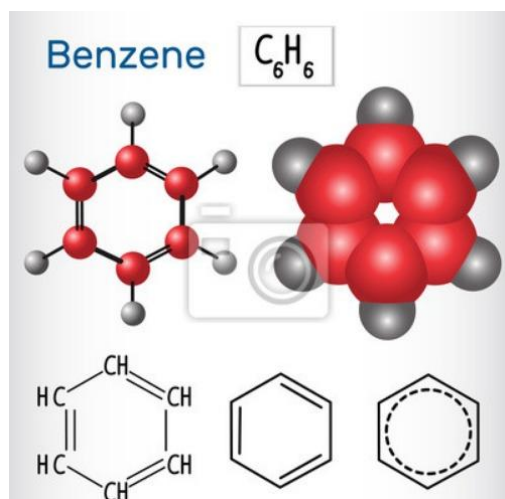
- ✓ оскільки етин при згорянні виділяє велику кількість теплоти, його використовують для газового різання та зварювання металів;
- ✓ етин використовують для добування оцтової кислоти;
- ✓ з етину добувають етанол;
- ✓ з етину добувають вихідні речовини для виготовлення пластмас та каучуків;
- ✓ етин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

ЛЕКЦІЯ 3: АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ, БЕНЗОЙНІ ВУГЛЕВОДНІ)

1. Особливості будови молекули бензолу.

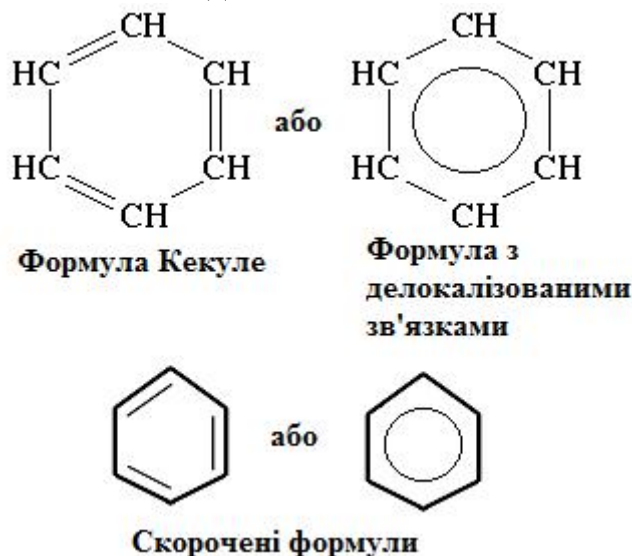
2. Класифікація та номенклатура аренів.
3. Фізичні та хімічні властивості аренів.
4. Застосування бензену.

1. Особливості будови молекули бензолу



Бензен C_6H_6 – родоначальник ароматичних вуглеводнів. Кожен з шести атомів Карбону в його молекулі перебуває у стані sp^2 -гібридизації і пов'язаний з двома сусідніми атомами Карбону і атомом Гідрогену трьома σ -зв'язками. Валентні кути між кожною парою σ -зв'язків дорівнюють 120° . Таким чином, скелет σ -зв'язків являє собою правильний шестикутник, у якому всі атоми Карбону і всі σ -зв'язки C–C і C–H лежать в одній площині. Тому структурну формулу

бензолу зображують у вигляді правильного шестикутника (σ -скелет) і кола всередині нього, який позначає делокалізовані π -зв'язки:

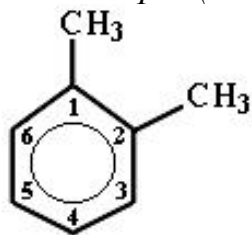


Ароматичні вуглеводні – речовини, до складу яких входить одне або декілька бензольних кілець. Загальна формула гомологічного ряду аренів C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).

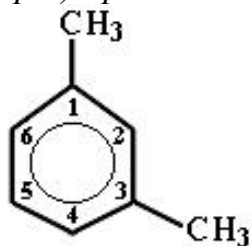
2. Класифікація та номенклатура аренів

За структурою ароматичні вуглеводні ділять на:

1. Одноядерні (моноядерні) арили: бензол (бензен) та його гомологи



1,2-диметилбензол

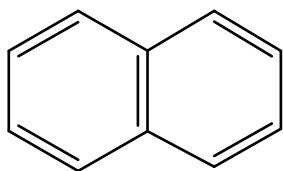


1,3-диметилбензол

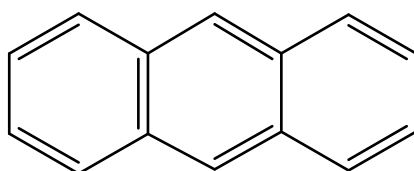


1,4-диметилбензол

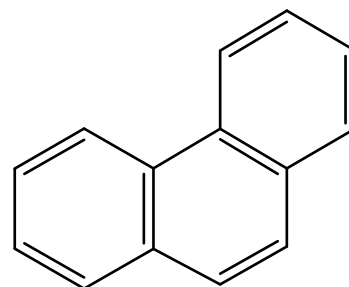
2. Багатоядерні арили:



нафталін



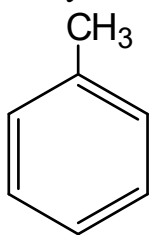
антрацен



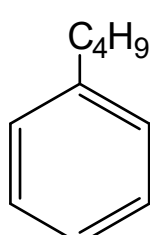
фенантрен

Номенклатура арилів

➤ Широко використовуються тривіальні назви (толуен, ксилен, кумен і т.п.). Якщо в бензольному кільці 1 радикал (місце одного радикалу не вказується). Наприклад: метилбензен (толуен).



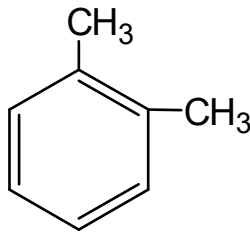
метилбензен
(толуен)



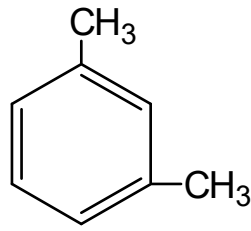
бутилбензен

➤ Якщо в бензольному кільці міститься два радикали, то їх місце в кільці можна вказувати цифрами. При цьому кільце нумерують, починаючи з атому С, біля якого знаходиться більш короткий радикал і переходять найближчим шляхом до сусіднього радикалу.

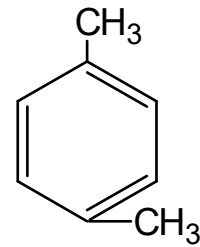
Також для позначення взаємного розташування радикалу в бензольному кільці використовуються слова: орто- (1,2), мета- (1,3), пара- (1,4).



1,2-äèì àò èëááí çáí
 î ðò î-äèì àò èëááí çáí
 î ðò î-êñèëáí

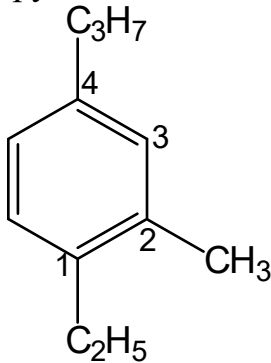


1,3-äèì àò èëááí çáí
 ì àò à-äèì àò èëááí çáí
 ì àò à-êñèëáí

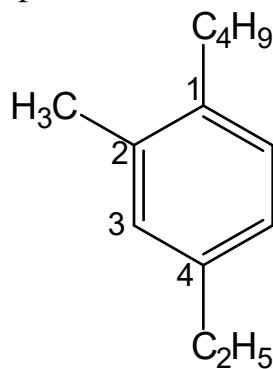


1,4-äèì àò èëááí çáí
 ï àðà-äèì àò èëááí çáí
 ï àðà-êñèëáí

➤ У сполуках, які містять 3 або більшу кількість радикалів, слова орто-, пара- і мета- не використовуються, а місце радикалів вказується цифрами. При нумерації бензольного ядра використовують набір найменших локантів. Якщо існує вибір між декількома можливостями, то перший номер отримує група, що йде попереду в алфавіті.

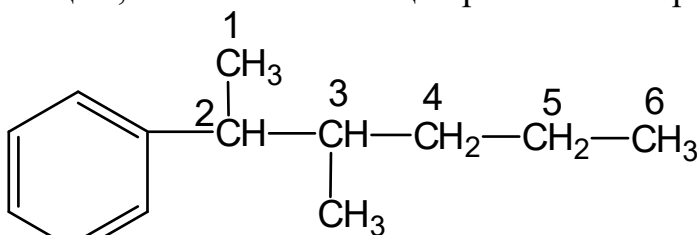


1-етил-2-метил-4-пропілбензен



1-бутил-4-етил-2-метилбензен

➤ Якщо радикал дуже складний, то за основу приймають боковий ланцюг, а бензольне кільце приймають за радикал (феніл).



3-î àò èè-2-ô áí èëáëñáí

3. Фізичні та хімічні властивості аренів

Фізичні властивості аренів

Бензол та прості гомологи – рідини без кольору з характерним запахом, не змішуються з водою, легко розчинні в органічних розчинниках. Легко загораються, горять кіптявим полум'ям. Деякі вищі гомологи – тверді

речовини. Температура кипіння підвищується зі збільшенням молекулярної маси.

Хімічні властивості аренів

I. Реакції заміщення

Заміщення в гомологах бензолу

Тут проявляється взаємний вплив атомів в молекулі на реакційну здатність сполуки. Взаємний вплив атомів визначає напрямок реакцій електрофільного заміщення в гомологах бензолу та його похідних – правило орієнтації (правило направляючої дії замісників).

Положення замісника, який входить до складу бензольного кільця визначається природою замісника, який вже знаходиться в кільці.

За хімічною природою замісників ділять на 2 групи:

✓ замісники I роду

– алкільні радикали (CH_3- , C_2H_5- та ін.)

– галогени ($\text{Cl}-$, $\text{Br}-$)

–OH (гідроксильна група)

– NH_2 (аміногрупа), тобто ті замісники, які містять тільки одинарні зв'язки.

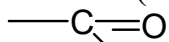
В реакціях вони направляють наступний замісник в орто-, або пара-положення.

✓ замісники II роду

– SO_3H (сульфогрупа)

– NO_2 (нітрогрупа)

– COOH (карбоксильна група)



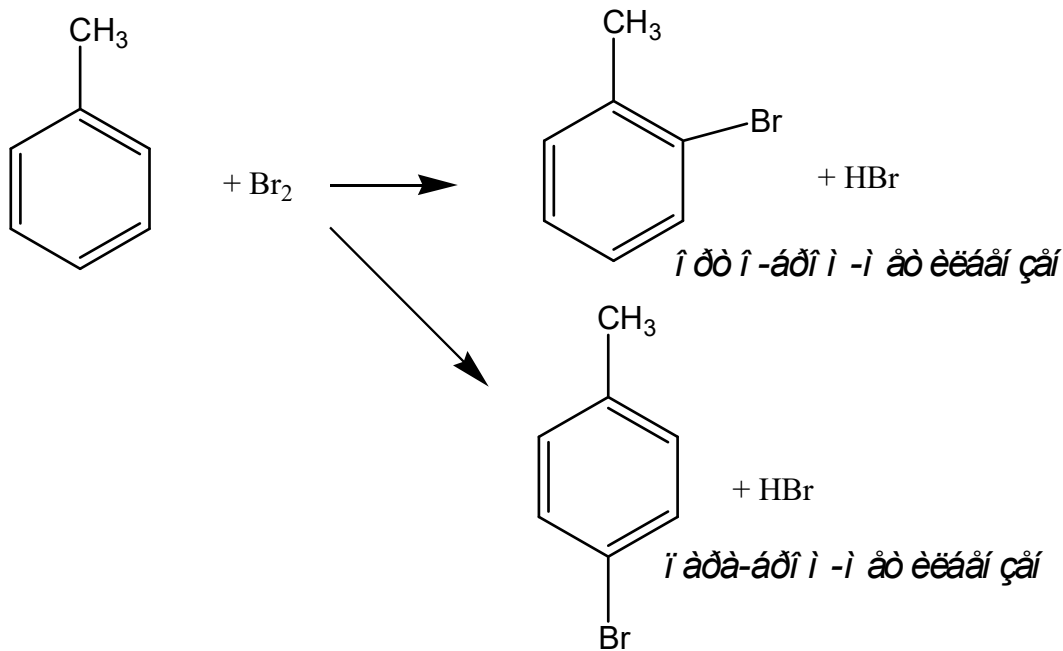
(карбонільна (альдегідна) група)

Тобто ті замісники, які містять подвійні або потрійні зв'язки.

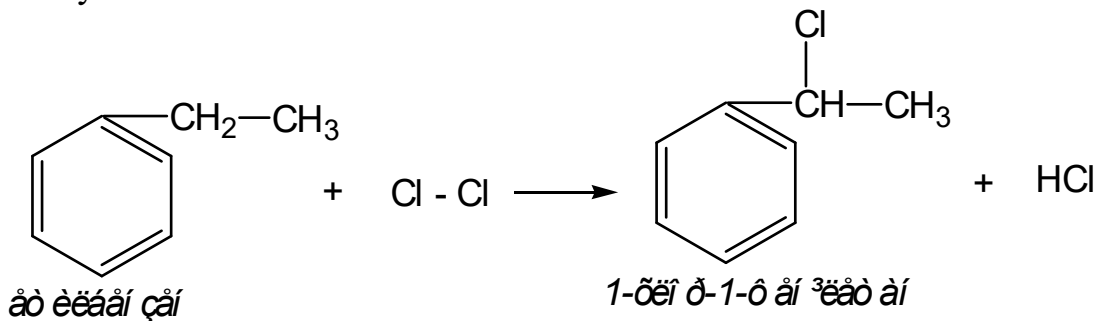
В реакціях вони направляють наступний замісник в мета-положення.

I. Галогенування

A). Заміщення атому Гідрогену в бензольному кільці на галоген відбувається в присутності каталізаторів AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 тощо.

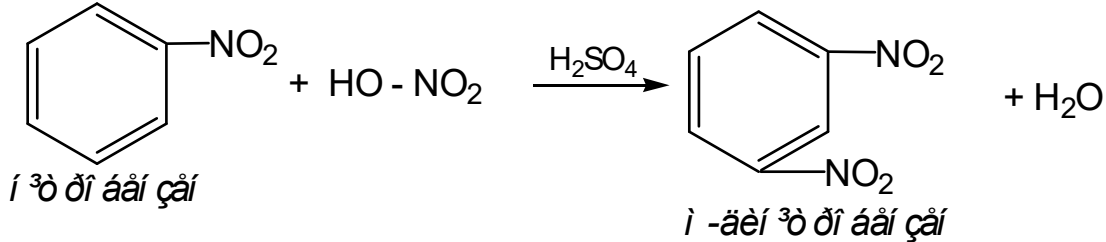
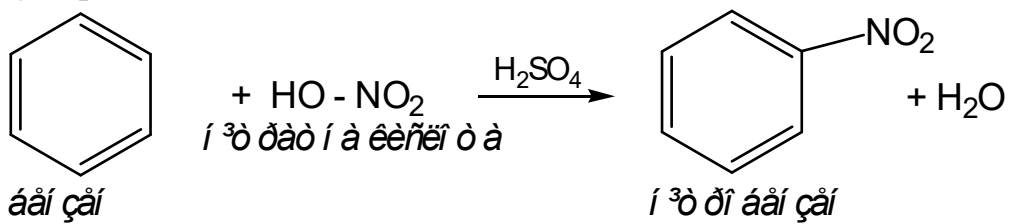


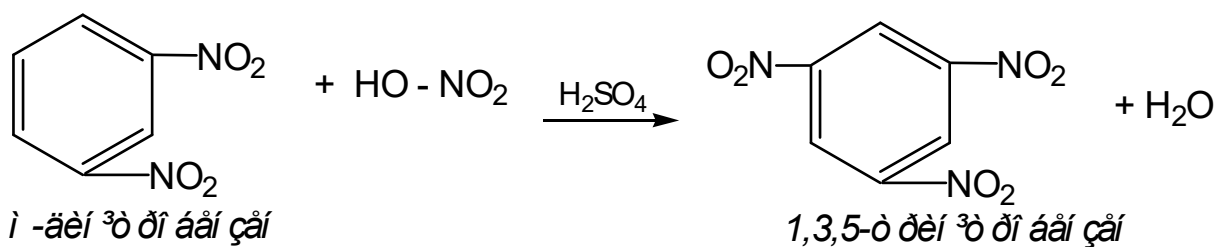
Б). При дії УФ-променів заміщення відбувається в боковому ланцюзі сполуки.



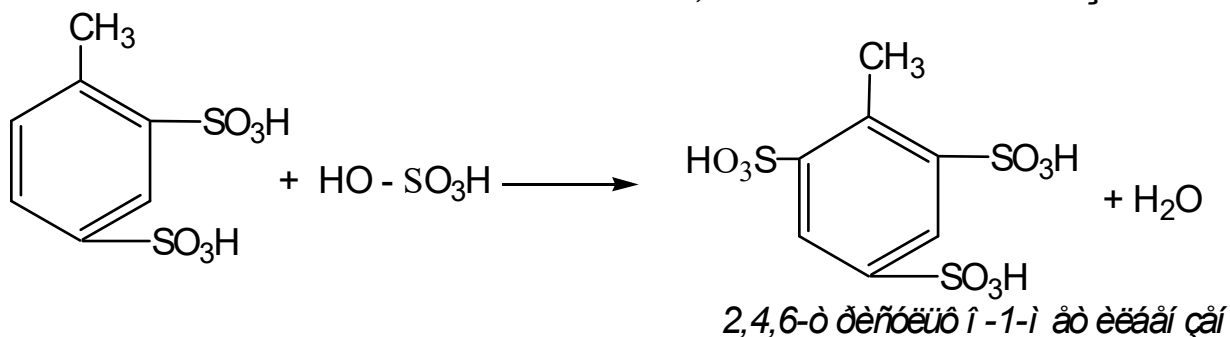
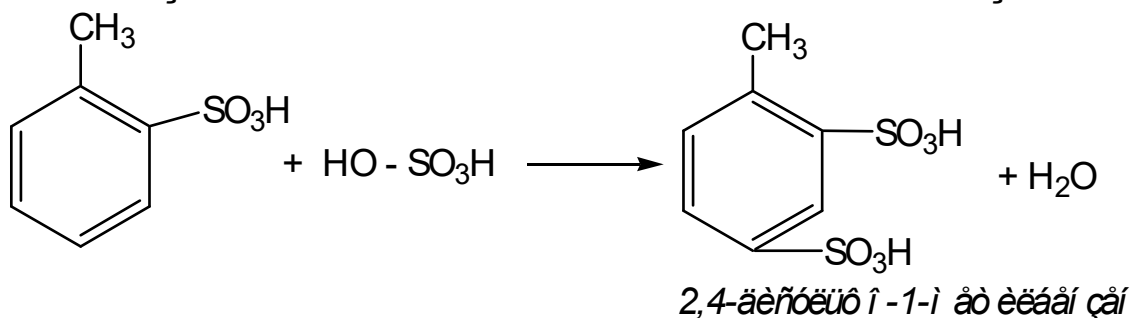
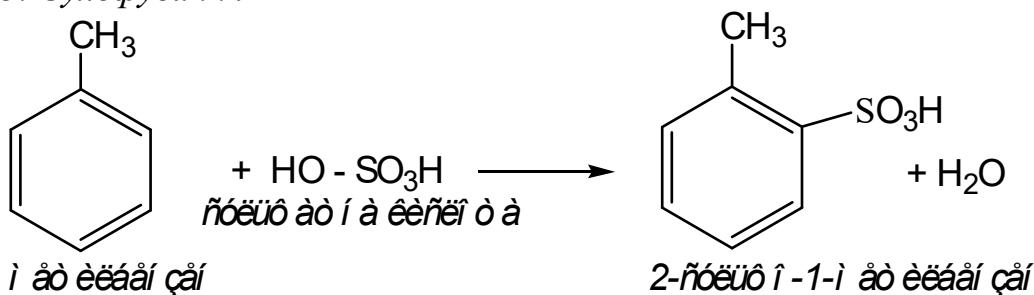
2. Нітрування

Бензен реагує з нітруючою сумішшю (суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот).





3. Сульфування

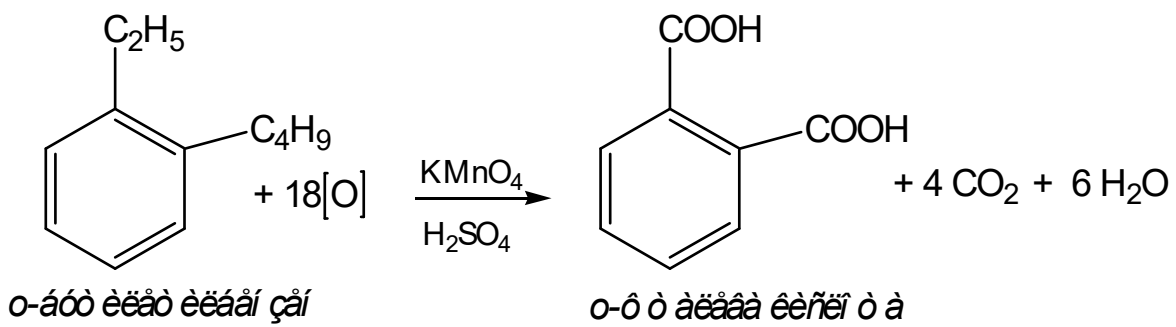
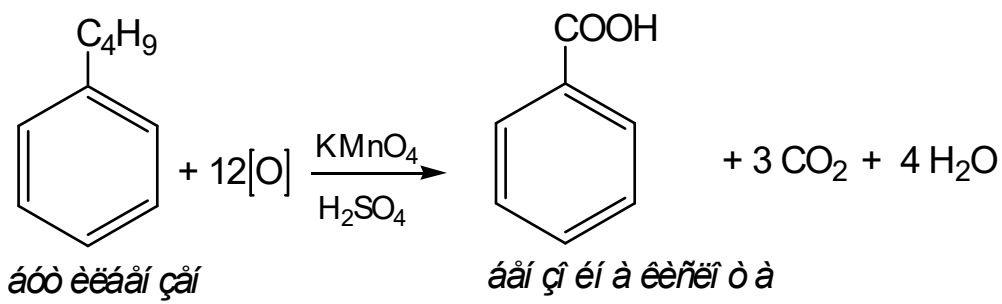


II. Реакції окиснення

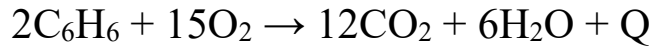
Бензол не окиснюється навіть при дії сильних окиснювачів (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ і т.п.). Тому він часто використовується як інертний розчинник при проведенні реакцій окиснення інших органічних сполук.

На відміну від бензолу його гомологи окиснюються досить легко.

A. При дії розчину KMnO₄ в кислому середовищі і нагріванні в гомологах бензену окисненню підлягають тільки бічні ланцюги, що призводить до утворення бензойної або фталевих кислот.



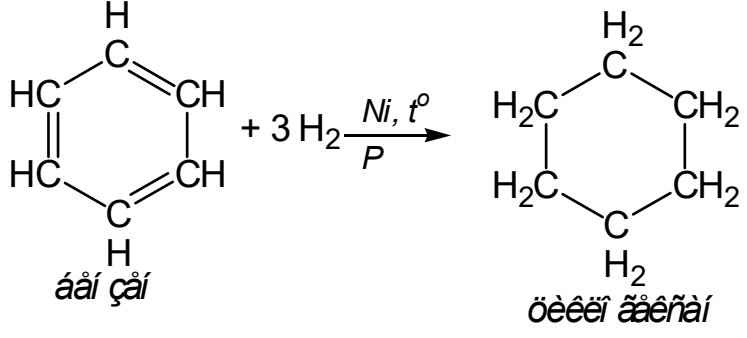
Б. Бензен і його гомологи на повітрі *горять* кіптявим полум'ям, що обумовлено високим вмістом вуглецю в їх молекулах. Бензен і його летючі гомологи утворюють з повітрям і киснем вибухонебезпечні суміші.



III. Реакції приєднання

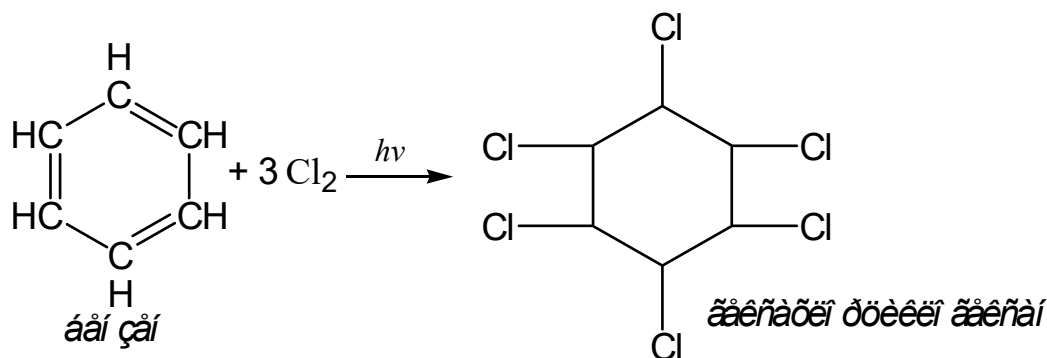
1. Гідрювання

Приєднання гідрогену до бензолу та його гомологів відбувається при підвищеній температурі та тиску в присутності металічних каталізаторів.



2. Приєднання галогенів

За радикальних умов (УФ опромінення, підвищена температура) можливе приєднання галогенів до ароматичних сполук.



4. Застосування бензену

Застосування у медицині. Бензен широко використовується під час виробництва фармакологічної продукції різного призначення. Застосовується у синтезі сучасних відхаркувальних засобів, препаратів для лікування шкірних захворювань та інших ліків. У малих кількостях практично не має токсичності.

Застосування у промисловості. Речовина затребувана у більшості промислових галузей, включаючи хімічну, полімерну та поліграфічну (рис. 5). Входить до складу пластиків, гум та каучуків, а також лаків та фарб. Деяка кількість вуглеводню є у моторних бензинах. Бензен відіграє велику роль у хімічній промисловості, де застосовується як вихідний реагент для синтезу. Він ефективно розчиняє смоли, олії, жири, йод та сірку. Також речовина використовується при отриманні бензойної та терефталевої кислоти.

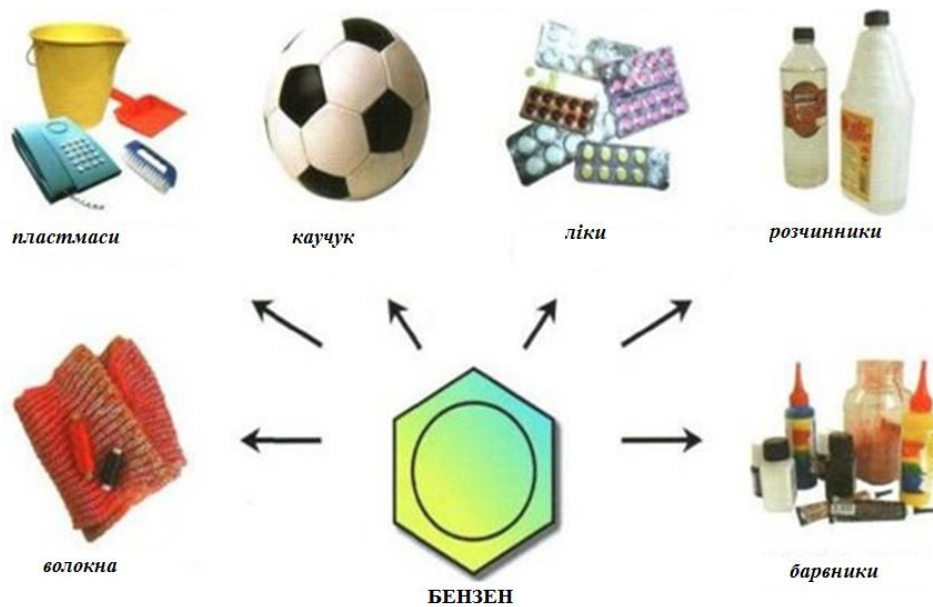


Рис. 5. Застосування бензену

ЛЕКЦІЯ 4: АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

1. Загальна характеристика класу.
2. Класифікація, ізомерія та номенклатура аліциклічних вуглеводнів.
3. Циклопропан, циклобутан, циклопентан та їх конформації.
4. Фізичні та хімічні властивості циклоалканів.

1. Загальна характеристика класу

Аліциклічні (від аліфатичні циклічні) називаються такі вуглеводні, молекули яких містять один або декілька циклів неароматичного характеру. Здебільшого – це насичені сполуки. Їх ще називають циклоалканами (циклопарафінами) або циклоалкенами (циклоолефінами), залежно від відсутності чи наявності подвійного зв'язку.

Загальна формула гомологічного ряду циклоалканів C_nH_{2n} , тобто циклоалкани і етиленові вуглеводні є ізомерними сполуками (рис. 6).

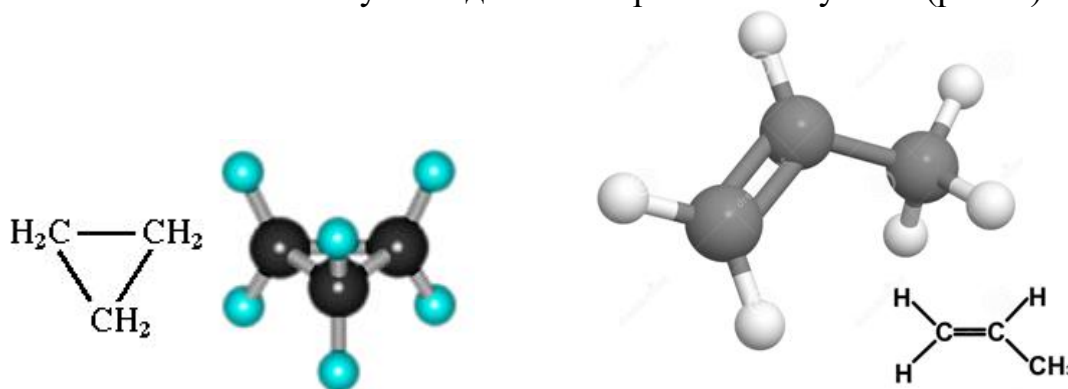
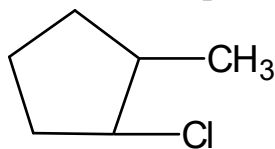


Рис. 6. Будова циклопропену та пропену

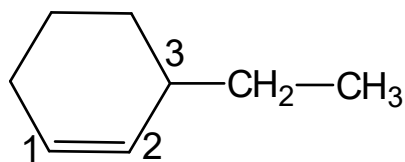
2. Класифікація, ізомерія та номенклатура аліциклічних вуглеводнів

Залежно від кількості циклів аліциклічні вуглеводні діляться на *моно-, бі- та поліциклічні сполуки*.

➤ Найбільша група циклічних сполук – *моноциклічні*. Їх назва починається з префікса *цикло-*, а нумерацію проводять таким чином, щоб замісники отримали найменші номери.

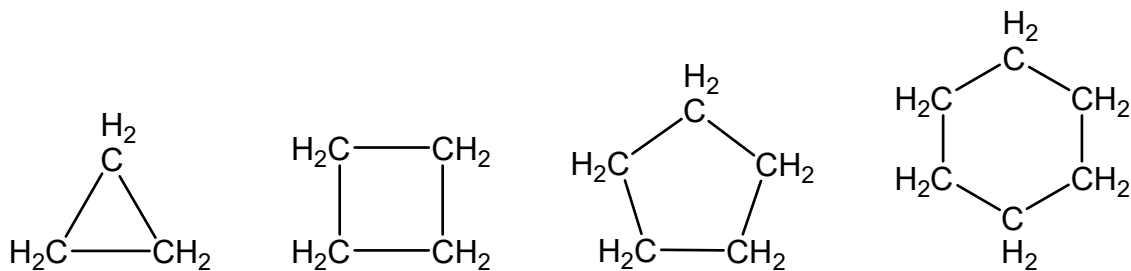


1-метил-2-хлорциклопентан

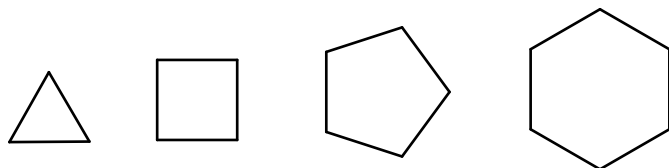


3-етилциклогекс-1-ен

Представниками моноциклічних сполук являються *циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан*:

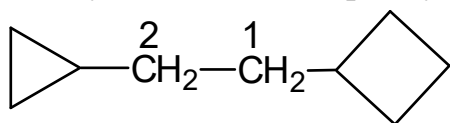


З метою спрощення написання формул циклічні сполуки умовно зображають у вигляді геометричних фігур (трикутник, п'ятикутник тощо):



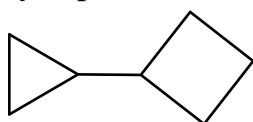
➤ Біциклічні сполуки бувають із роз'єднаними циклами, з безпосередньо сполученими одинарними C–C або подвійними C=C зв'язками, спірановими і містковими.

У сполуках з роз'єднаними циклами між двома циклами існує як мінімум один атом карбону, який не входить до жодного кільця:



1-циклобутил-2-циклопропілетан

У сполуках з безпосередньо сполученими циклами останні з'єднані між собою одинарними або подвійними зв'язками. Кожен цикл має власну нумерацію, що починається від місця їх з'єднання:

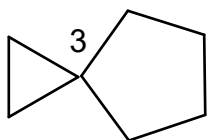


1,1'-циклопропілциклобутан

Спіранові сполуки містять спірановий (вузловий) атом карбону для двох циклів. Їх назва починається з префікса спіро-, а далі цифра в квадратних дужках указує на кількість атомів карбону спочатку меншого циклу, а потім після крапки – більшого циклу (вузловий атом у дужках не позначають).

Повна нумерація починається з найближчого до вузлового атома карбону в меншому циклі й продовжується по периметру молекули. Коли в молекулі присутні ненасичені зв'язки, вибирають такий напрямок нумерації

кілець, щоб кратні зв'язки отримали найменші номери:



спіро[2.4]гептан

Місткові сполуки містять два вузлових атоми Карбону (рис. 7). Їх назва починається з префікса *біцикло-*. Далі в квадратних дужках позначають цифрами кількість атомів Карбону кожного циклу між вузловими атомами, які при цьому не враховуються, від більшого циклу до меншого.



Рис. 7. Номенклатура біциклічних сполук з містковими зв'язками

Поліциклічні сполуки містять три, чотири і більше циклів, сполучених двома і більше містками (рис. 8).

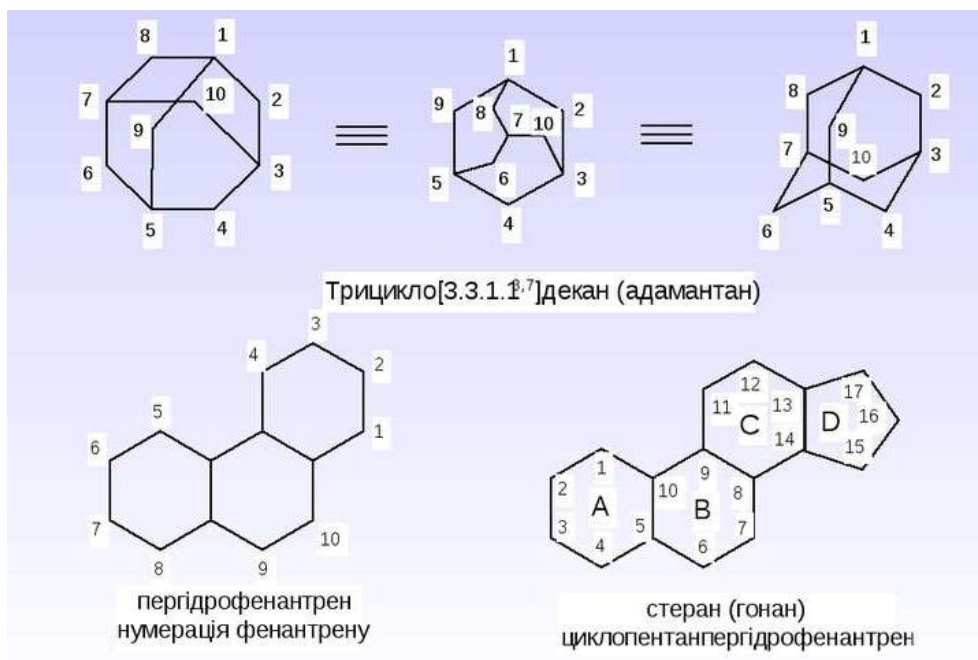


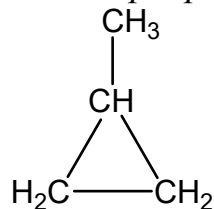
Рис. 8. Номенклатура поліциклічних сполук

Ізомерія

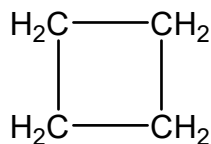
Для аліциклічних сполук характерні всі типи ізомерії.

Структурна ізомерія залежить від величини циклу, природи замісника, їх взаємного розташування й поділяється на такі види:

1. Ізомерія розміру циклу:

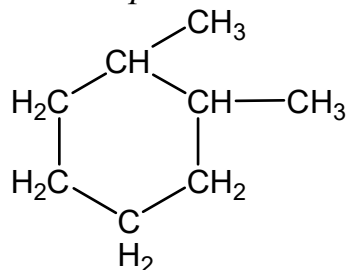


метилциклопропан

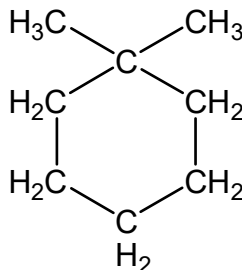


циклобутан

2. Ізомерія положення замісника:

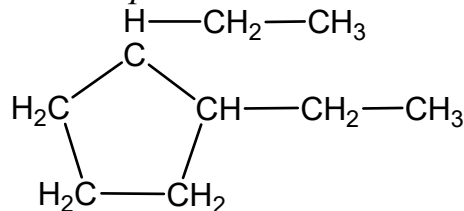


1,2-диметилциклогексан

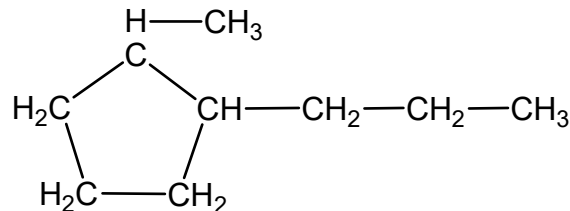


1,1-диметилциклогексан

3. Ізомерія за кількістю атомів карбону в бічних замісниках:

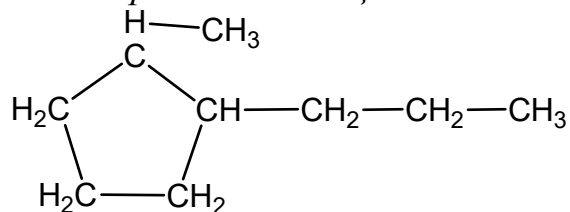


1,2-диетилциклопентан

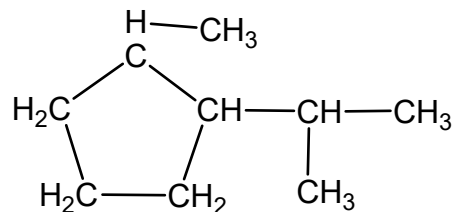


1-метил-2-пропилциклопентан

4. Ізомерія бічних ланцюгів:

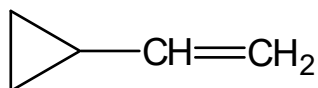


1-метил-2-пропілциклопентан

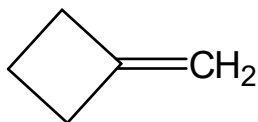


1-метил-2-ізопропілциклопентан

5. Ізомерія за положенням подвійного зв'язку:



вінілциклопропан



метиленциклобутан

Для циклоалканів характерна також **міжкласова ізомерія** з алкенами.

При наявності двох замісників в кільці у різних вуглецевих атомів можлива **геометрична (цис-транс-ізомерія)**, починаючи з C_5H_{10} , і **оптична ізомерія**. Оптична ізомерія виявляється в тому випадку, якщо молекула не має площини симетрії.

3. Циклопропан, циклобутан, циклопентан та їх конформації

Міцність зв'язків в циклічних сполуках залежить від числа атомів, що беруть участь в утворенні циклу. Вона визначається ступенем його напруженості. Обумовлена зміною валентних кутів атомів циклу і відхиленням цих атомів від нормального напрямку ("теорія напруги" Байєра, розроблена в 1885 році).

Суть теорії: Для циклопропану міжядерні кути складають 60° , як в рівносторонньому трикутнику, для циклобутану – 90° , як в квадраті, а для циклопентану – 108° , як в правильному п'ятикутнику. Нормальний валентний кут для атома вуглецю – $109,5^\circ$.

Тому при розташуванні в названих сполуках всіх атомів карбону в одній площині зменшення валентних кутів становить в циклопропані – $49,5^\circ$, в циклобутані – $19,5^\circ$, в циклопентаном – $1,5^\circ$.

Чим більше відхилення валентного кута від нормального, тим більше напружені і, отже, неміцні цикли.

4. Фізичні та хімічні властивості циклоалканів

Фізичні властивості

Моноциклоалкани C_3 - C_4 являють собою газу, починаючи із C_5 – рідини. Вони характеризуються дещо вищою температурою кипіння, ніж їх аліфатичні аналоги, мало полярні й практично нерозчинні у воді.

Для циклоалканів характерним є стан sp^3 -гібридизації.

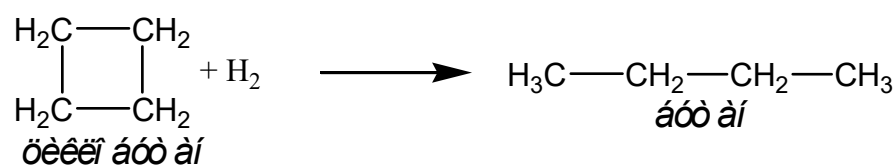
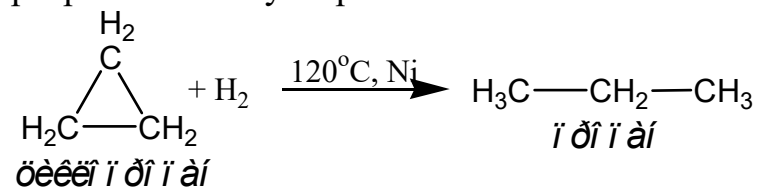
Хімічні властивості

Хімічні властивості циклоалканів значною мірою залежать від стійкості їх циклів. Так, циклопропан, який має найменш стійкий цикл, здатний до реакцій приєднання з розривом циклу й за властивостями нагадує алкен.

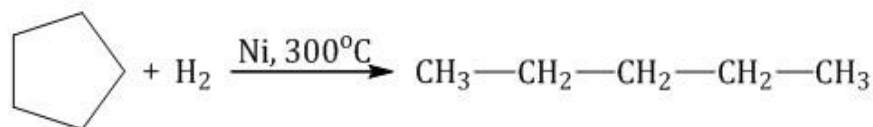
Найбільшу стійкість проявляють п'яти-, шестичленні та вищі цикли, для яких типові реакції заміщення, подібні до алканів. Вони не розщеплюються на холоді за дії бром, озону тощо.

1. Гідрювання.

При каталітичному гідрюванні *трьох-* та *чотирьохчленні* цикли розриваються з утворенням алканів:

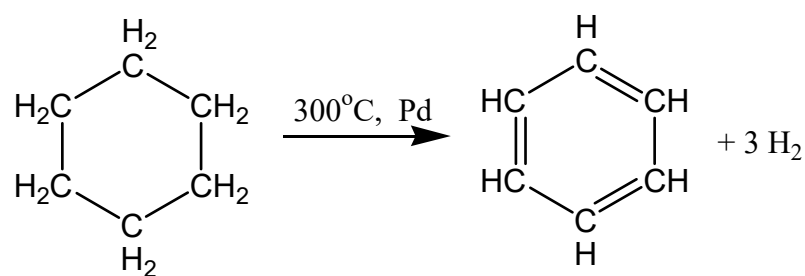


П'ятичленний цикл розривається тільки при високих температурах, а сполуки з *шестичленними* циклами за цих умов дегідруються з утворенням ароматичних вуглеводнів.



циклопентан

пентан

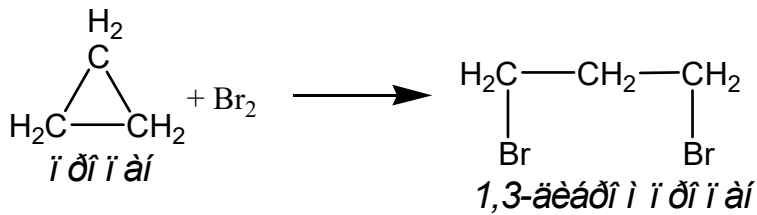


циклогексан

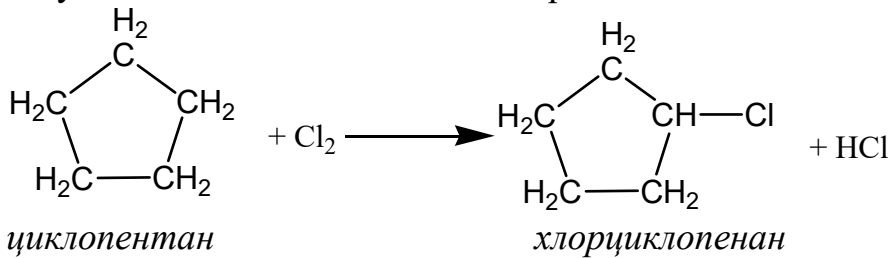
бензен

2. Галогенування.

Цикл з *трьох* та *чотирьох* атомів Карбону при галогенуванні розривається, приєднуючи атоми галогену:

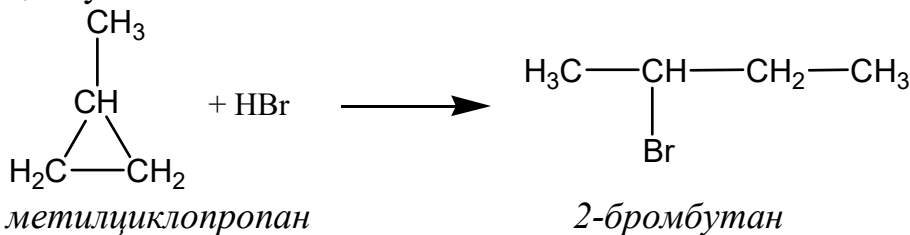


Ціклоалкани з *n'*яти- і шестичленними циклами при галогенуванні вступають в звичайні для алканів реакції заміщення:



3. Гідрогалогенування.

Циклопропан та його гомологи взаємодіють з галогеноводнями з розривом циклу:



Під час дії галогеноводнів на похідні циклопропану реакція проходить за *правилом Марковнікова*.

Використання

Найбільше практичне значення мають циклогексан, етилциклогексан. Циклогексан використовується для отримання циклогексанолу, циклогексанону, адипінової кислоти, капролактаму, а також як розчинник. Циклопропан використовується в медичній практиці в якості інгаляційного анестезуючого засобу.

ЛЕКЦІЯ 5: ПОХІДНІ ВУГЛЕВОДНІВ З ОДНОРІДНИМИ ФУНКЦІЯМИ. СПИРТИ І ФЕНОЛИ

1. *Спирти: загальна характеристика класу, класифікація, номенклатура, ізомерія.*
2. *Фізичні та хімічні властивості спиртів.*
3. *Застосування спиртів.*
4. *Феноли: загальна характеристика класу.*
5. *Хімічні властивості та застосування фенолів.*

1. Спирти: загальна характеристика класу, номенклатура, ізомерія

До органічних гідроксисполук відносять речовини, що містять одну або більше *гідроксильних груп* –ОН, які зв'язані з вуглеводневим радикалом.

В залежності від характеру вуглеводневого радикалу ці сполуки ділять на дві великі групи:

1. Спирти (R–ОН)

2. Феноли Ar–ОН, де

R – алкіл (аліфатичний вуглеводневий радикал);

Ar – арил (ароматичний радикал, вільна валентність якого належить атому Карбону бензольного кільця, наприклад, радикал феніл C₆H₅–).

Спирти

➤ це сполуки аліфатичного ряду, які містять одну або декілька гідроксильних груп. Загальна формула спиртів з однією гідроксильною групою R–ОН (C_nH_{2n+1}ОН).

Класифікація спиртів

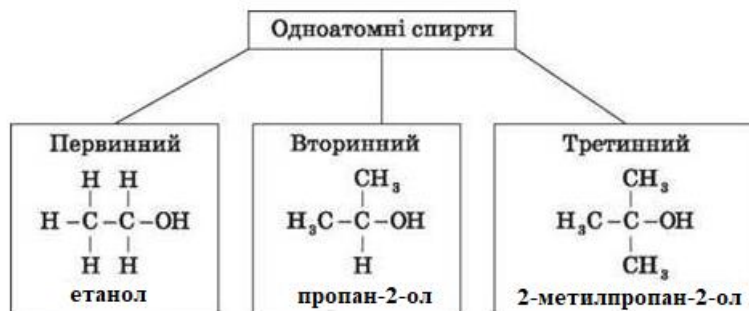
I. За кількістю гідроксильних груп спирти ділять на:

1. *Одноатомні* (містять одну групу –ОН), або алкоголі
2. *Багатоатомні* (містять дві або більше груп –ОН):
 - двохатомні (дві групи –ОН), або гліколи;
 - трьохатомні (три групи –ОН), або гліцерини.

II. За будовою радикалів, зв'язаних з атомом кисню, спирти ділять на:

1. *Насичені*, або алканоли
(наприклад, CH₃CH₂–ОН *етанол*)
2. *Ненасичені*, або алкеноли
(CH₂=CH–CH₂–ОН *аліловий спирт (проп-2-ен-1-ол)*)
3. *Ароматичні*
(C₆H₅CH₂–ОН *бензиловий спирт*).

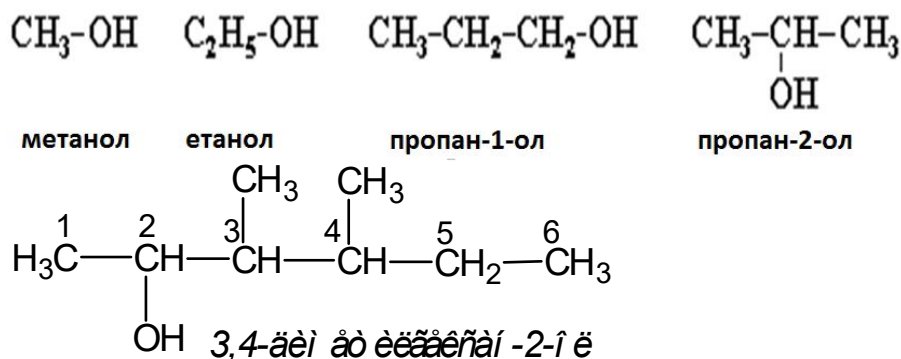
III. В залежності від того, з яким атомом карбону (первинним, вторинним або третинним) зв'язана гідроксигрупа, розрізняють спирти *первинні* $R-CH_2-OH$, *вторинні* R_2CH-OH , *третинні* R_3C-OH .



Номенклатура спиртів

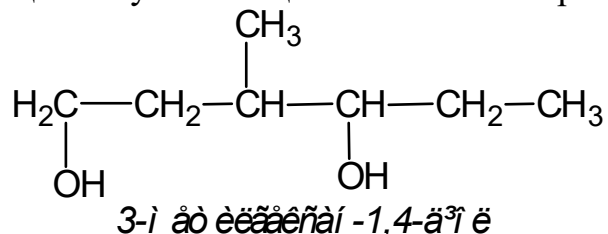
1. Номенклатура одноатомних спиртів

➤ назва утворюється від назви насичених вуглеводнів шляхом додавання суфіксу –ол, перед суфіксом ставиться цифра, яка вказує місце спиртової групи в ланцюзі. Нумерація ланцюгу починається з того кінця, ближче до якого знаходиться спиртова група.



2. Номенклатура багатоатомних спиртів

➤ назва утворюється від назви насичених вуглеводнів шляхом додавання суфіксу –ол, перед ним ставлять грецький числівник, який показує кількість спиртових груп (діол, триол, тетраол і т.д.), і перед суфіксом ставлять цифри, що вказують місце положення спиртових груп у головному ланцюзі.



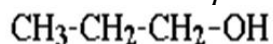
Більшість багатоатомних спиртів мають тривіальну назву: 2-хатомні – гліколи, 3-хатомні – гліцерини, 5-ти – пентити, 6-ти – гексити.

Для деяких спиртів розповсюджені назви згідно з раціональною номенклатурою. Ці назви походять від назви радикалу і слова «спирт», наприклад: CH_3OH – метиловий спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – етиловий спирт.

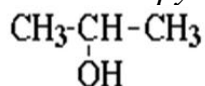
Ізомерія спиртів

Для спиртів характерна структурна ізомерія:

✓ ізомерія положення *ОН-групи* (починаючи з C_3)

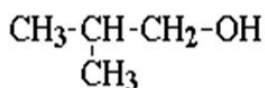


пропан-1-ол
(н-пропіловий спирт)

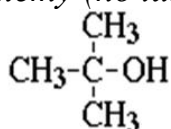


пропан-2-ол
(ізо-пропіловий спирт)

✓ вуглецевого скелету (починаючи з C_4)



2-метилпропан-1-ол
(ізо-бутиловий спирт)

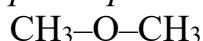


2-метилпропан-2-ол
(трет-бутиловий спирт)

✓ міжкласова ізомерія з простими ефірами



етиловий спирт

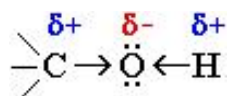


диметиловий ефір

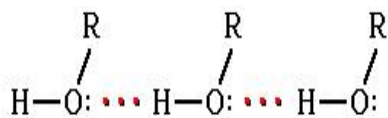
Можлива також просторова ізомерія – оптична.

Структура гідроксильної групи

Зв'язки O-H і C-O – полярні ковалентні. Це виходить з відмінностей в електронегативності Оксигену (3,5), Гідрогену (2,1) та Карбону (2,4). Електронна густина обох зв'язків зміщена до більш електронегативного атому Оксигену:



Розрив таких зв'язків відбувається переважно *гетеролітично* (по іонному механізму). Наслідком полярності зв'язку O-H і наявності неподілених пар електронів на атомі Оксигену є здатність гідроксисполук до утворення водневих зв'язків.



2. Фізичні та хімічні властивості спиртів

Фізичні властивості спиртів

Нижчі спирти – рідини з відносно високою температурою кипіння (т.кип. метанолу +64,5°C).

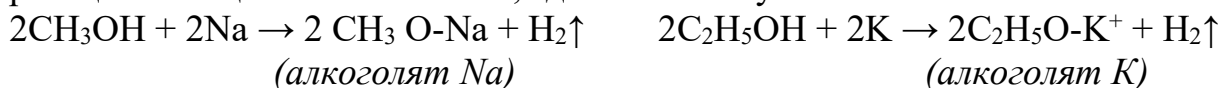
Здатність розчинятися у воді зменшується зі збільшенням вуглеводневого радикалу. Метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, етиленгліколь і гліцерин змішуються з водою в різних співвідношеннях. Розчинність фенолу в воді обмежена.

Хімічні властивості спиртів

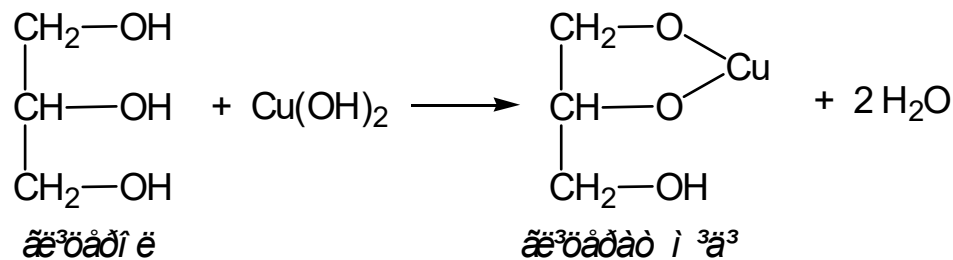
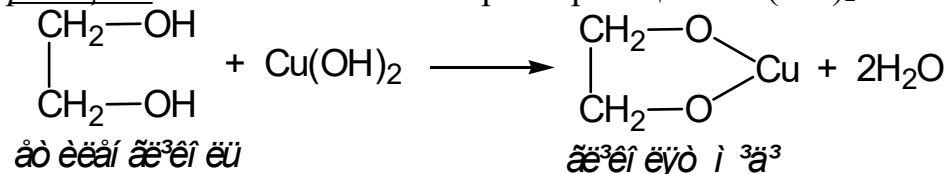
I. Реакції заміщення Гідрогену в спиртовій групі:

1. Лужними металами

Спирти більш слабкі кислоти, ніж вода, тому вони можуть вступати в реакцію заміщення H металами, здебільшого лужними.



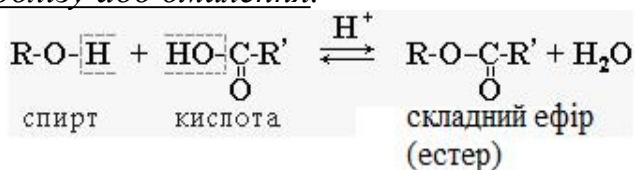
Багатоатомні спирти реагують з гідроксидами металів, якісною реакцією на багатоатомні спирти є реакція з $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

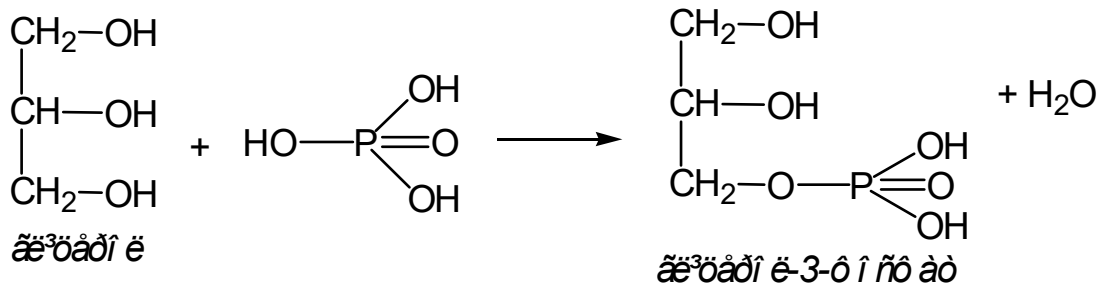
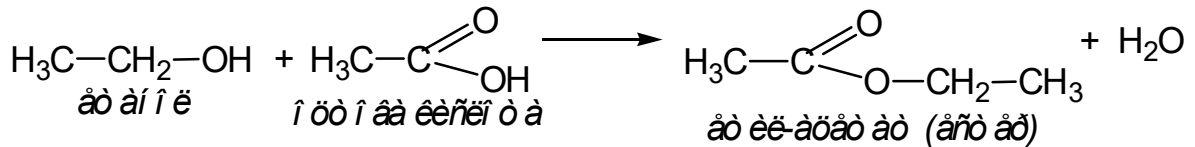
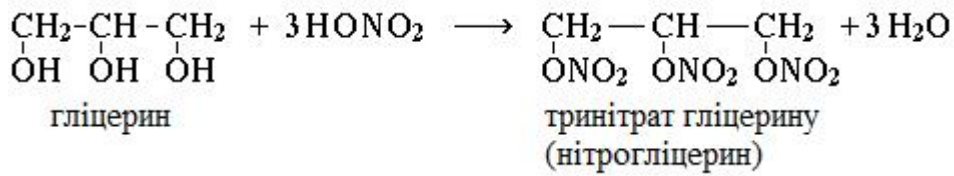
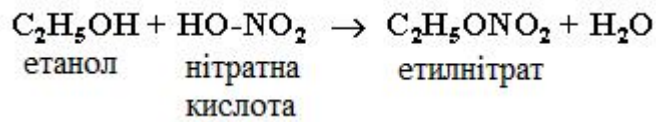


2. Залишками органічних та мінеральних кислот

В результаті цієї реакції утворюються складні ефіри (естери).

Ця реакція називається реакцією естерифікації, а зворотна їй – реакція гідролізу або омилення.





Естери застосовуються:

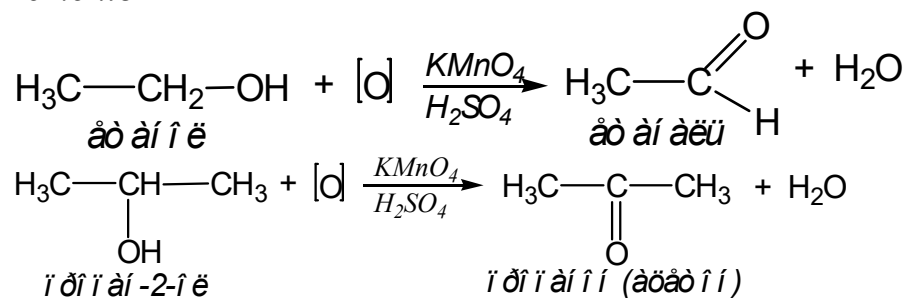
- ✓ як розчинники та розріджувачі для лаків і фарб;
- ✓ як ароматизатори в харчовій промисловості;
- ✓ у виробництві парфумів;
- ✓ при виготовленні штучних волокон (лавсан);
- ✓ для виробництва миючих засобів та вибухових речовин (рис. 9).



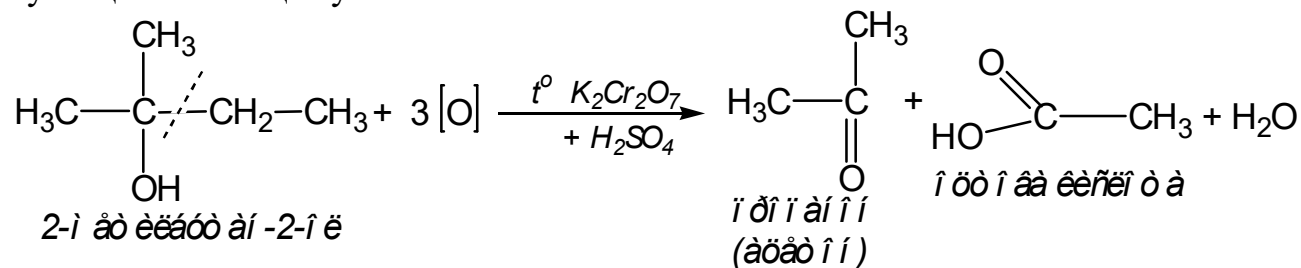
Рис. 9. Застосування естерів

IV. Реакції окиснення

Первинні і вторинні спирти добре окиснюються, причому більш активно первинні – з утворенням альдегідів, повільніше вторинні з утворенням кетонів.



Третинні спирти окиснюються тільки в «жорстких» умовах з розривом вуглецевого ланцюгу.



3. Застосування спиртів

✓ Спирти використовують як органічні розчинники, як паливо для двигунів (добавка метилового й етилового спиртів сприяє повноті згорання й запобігає забрудненню атмосфери).

✓ Їх використовують також для виробництва бутадієну, з якого в подальшому виготовляють синтетичний каучук, для добування низки фармацевтичних препаратів (медичного етеру, хлоретану тощо), а ще для добування оцтової кислоти та «фруктових есенцій» (естерів).

✓ У майбутньому все більше й більше зростатиме значення метилового спирту для добування найрізноманітніших речовин, потрібних народному господарству. За багатством своїх застосувань, як вважають вчені, він перевершить етиловий спирт, і його роль можна буде порівняти з тією, котру сьогодні відіграють в органічному синтезі ненасичені вуглеводні.

✓ Метиловий спирт використовують для добування формальдегіду, потрібного для виробництва пластмас та фенол-формальдегідних смол і деяких етерів.

✓ Етиленгліколь та пропіленгліколь використовують при виготовленні антифризу для автомобілів, у виробництві розчинників (діоксану, карбітолу), вони входять до складу гальмівної рідини. Етер з нітратною кислотою

(динітрогліколь) являє собою вибухову речовину. Етиленгліколь також використовують у виробництві пластмас та поліефірного волокна.

✓ Гліцерол застосовують у паперовій, поліграфічній, парфумерній та фармакологічній промисловості (рис. 10). Він входить до складу гальмівної рідини, пластифікаторів, алкідних та епоксидних лаків. Його етер з нітратною кислотою (нітрогліцерол) – надзвичайно вибухонебезпечна речовина, а його 1%-й розчин використовують як ліки при серцево-судинних захворюваннях.

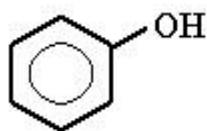


Рис. 10. Застосування гліцеролу

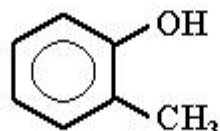
4. Феноли: загальна характеристика класу

Феноли

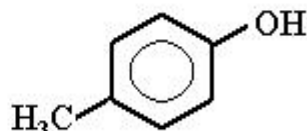
➤ це гідроксисполуки, в молекулах яких ОН-групи зв'язані безпосередньо з бензольним ядром.



Фенол



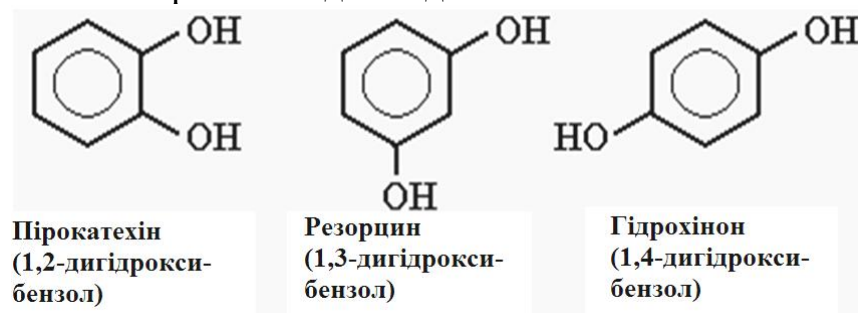
орто-Крезол
(1-гідрокси-2-метилбензол)



пара-Крезол
(1-гідрокси-4-метилбензол)

Класифікація фенолів

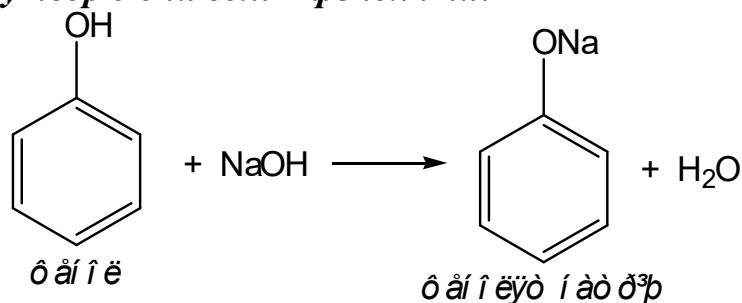
В залежності від кількості OH-груп бувають *одноатомні* феноли (наприклад, фенол і крезоли) і *багатоатомні*. Серед багатоатомних фенолів найбільш розповсюджені двоатомні:



5. Хімічні властивості та застосування фенолів

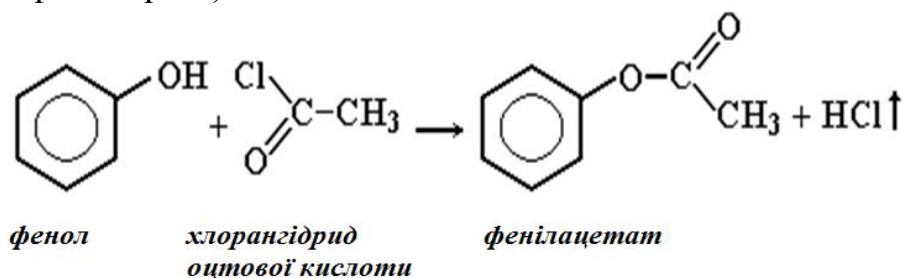
Хімічні властивості фенолів

I. Феноли реагують з гідроксидами лужних та лужноземельних металів, утворюючи солі – феноляти.



II. Отримання складних ефірів (естерів)

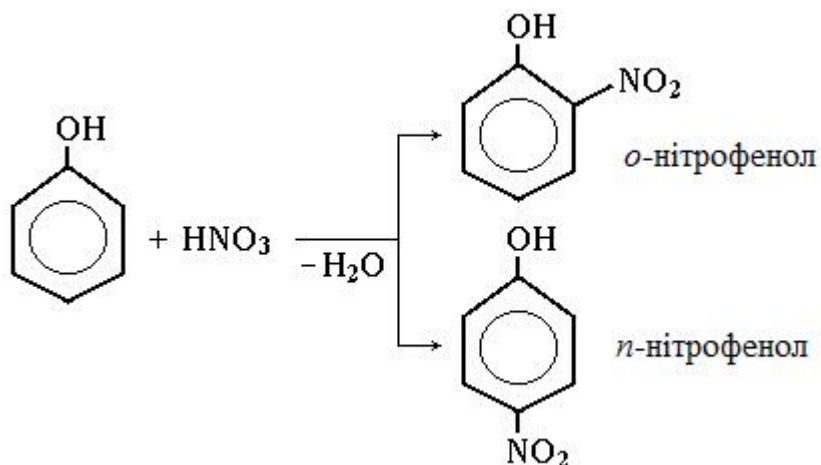
Феноли не утворюють складні ефіри в реакціях з кислотами. Для цього використовуються більш реакційноздатні похідні кислот (ангідриди, хлорангідриди).



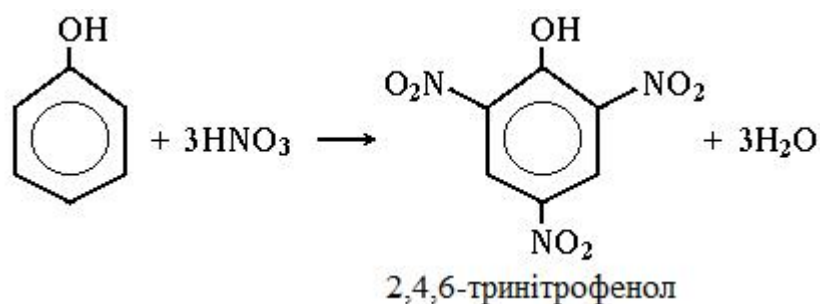
III. Реакції фенолу по бензольному кільцю

1. Нітрування

При дії 20 % нітратної кислоти HNO₃ фенол легко перетворюється в суміш *орто*- і *пара*-нітрофенолів.

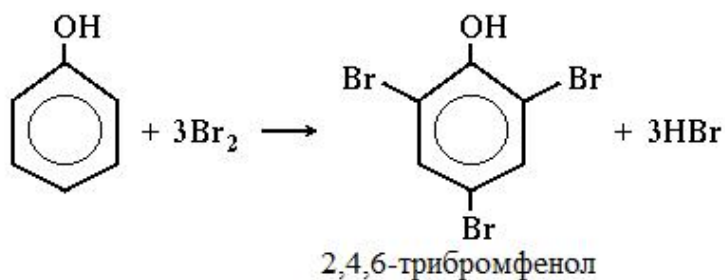


При використанні концентрованої HNO_3 утворюється 2,4,6- тринітрофенол (пікринова кислота).



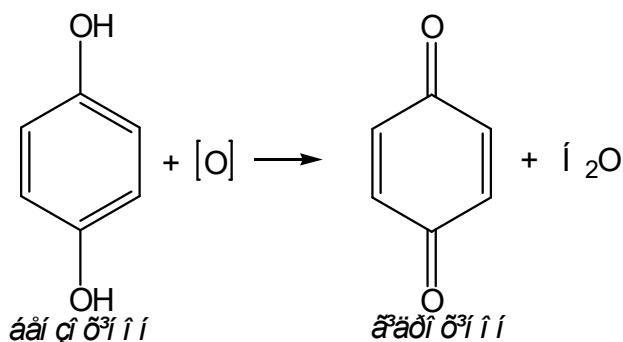
2. Галогенування

Фенол легко при кімнатній температурі взаємодіє з бромною водою з утворенням білого осаду 2,4,6-трибромфенолу (*якісна реакція на фенол*).



IV. Реакції окиснення

Двохатомні феноли досить легко окиснюються. При дії дихромату калію з концентрованою сульфатною кислотою утворюються бензохінони.



Застосування фенолу

Застосування фенолу зумовлено комплексом його властивостей (рис.11).

- ✓ Ця речовина є продуктом багатотоннажного органічного синтезу й сировиною для виготовлення барвників, пестицидів, лікарських препаратів, фенол-формальдегідних смол і синтетичних волокон.
- ✓ Майже половина одержаного фенолу йде на виробництво полікарбонатів та епоксидних смол. Завдяки механічним та оптичним властивостям полікарбонатів їх використовують для виготовлення лінз, фар, компакт-дисків, а також прозорих матеріалів для кривлі й фасадів будівель, шумових загороджень доріг тощо.
- ✓ Значні обсяги фенолу витрачають на виробництво фенол-формальдегідних смол. Ці смоли є в'язучим компонентом деревоволокнистих та деревостружкових плит. Із пластмас на основі цих смол виготовляють східці для ескалаторів метро, електролічильники, вимикачі, корпуси телефонів та інших апаратів.

Фенол, як препарат

- 🏠 Латинська назва - Fenol.
- 🏠 Фенол - це знеболюючий і антисептичний препарат. Розчин 1,4% - ного фенолу більш відомий як Орасепт - препарат для лікування захворювань горла.
- 🏠 У стоматології - для виготовлення суміші, яка згодом використовувалася для очищення корневих каналів у зубів. Запобіжні заходи: чистий фенол досить токсичний для людини і тварин.

Рис. 11. Застосування фенолу в медицині

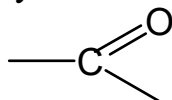
ЛЕКЦІЯ 6: АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

1. Загальна характеристика класу, класифікація, номенклатура, ізомерія.
2. Фізичні та хімічні властивості альдегідів та кетонів.
3. Застосування альдегідів та кетонів.

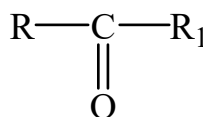
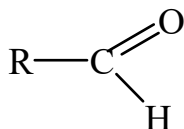
1. Загальна характеристика класу, класифікація, номенклатура, ізомерія

Альдегіди і кетони

- це органічні сполуки, молекули яких містять карбонільну групу



У альдегідів ця група зв'язана з радикалом і Гідрогеном, а у кетонів – з двома радикалами:

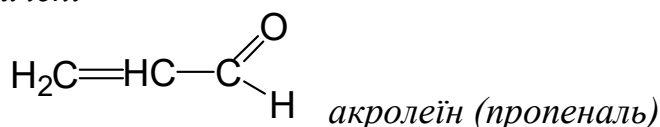


Від **природи радикалів** альдегіди і кетони бувають:

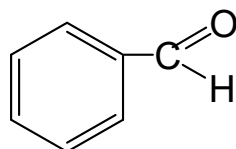
- ✓ *насичені*



- ✓ *ненасичені*



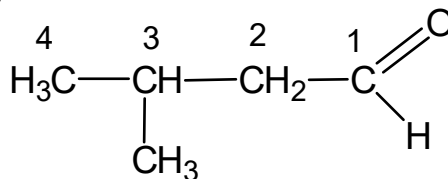
- ✓ *ароматичні*



бензойний альдегід (бензальдегід)

Номенклатура

Назва альдегідів утворюється від назви вуглеводнів шляхом додавання суфіксу *-аль*. Нумерацію починають з альдегідної групи і тому місце альдегідної групи не вказується.

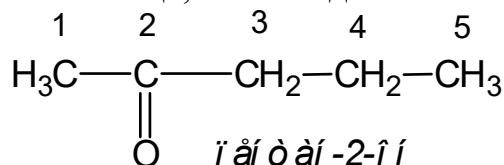


3-метилбутаналь

Багато альдегідів мають тривіальні назви:

- метаналь (мурашиний альдегід, формальдегід)
- етаналь (оцтовий альдегід)

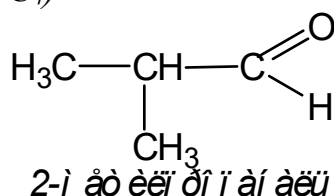
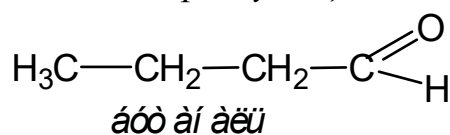
Назви кетонів утворюють від назви вуглеводнів шляхом додавання суфіксу *-он*, перед яким ставиться цифра, що вказує місце кетонної групи. Нумерація починається з того кінця, ближче до якого стоїть кетонна група.



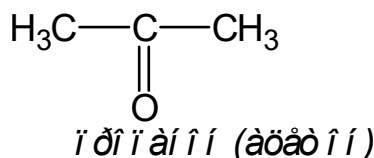
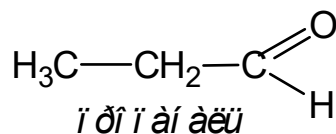
Ізомерія

1. Альдегідів

✓ *ізомерія вуглецевого скелету (з C₄)*

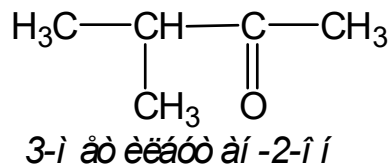
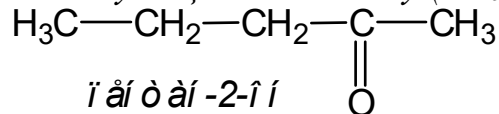


✓ *міжкласова ізомерія з кетонами (з C₃)*

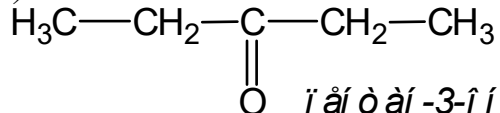
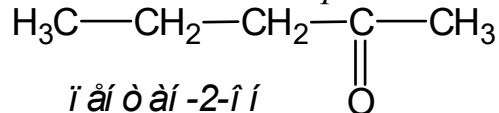


2. Кетонів

✓ *вуглецевого скелету (з C₅)*



✓ *положення карбонільної групи (з C₅)*



✓ *міжкласова ізомерія (аналогічно альдегідам)*

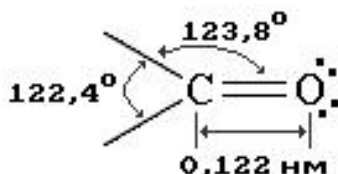
2. Фізичні та хімічні властивості альдегідів та кетонів

Фізичні властивості

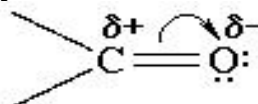
Метаналь (формальдегід) – газ, альдегіди C_2-C_5 і кетони C_3-C_4 – рідини, вищі гомологи – тверді речовини. Найпростіший альдегід – мурашиний – газ з досить різким запахом. Інші нижчі альдегіди – рідини, добре розчинні у воді. Альдегіди мають задушливий запах, який при багатократному розведенні стає приємним, нагадуючи запах плодів. Нижчі кетони – рідини, легко розчинні в воді. В основному, кетони мають приємний запах, що нагадує аромат квітів.

Будова карбонільної групи

Атоми Карбону і Оксигену в карбонільній групі знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Карбон своїми sp^2 -гібридними орбіталями утворює 3 δ -зв'язки (один з них – зв'язок C–O), які розташовуються в одній площині під кутом приблизно 120° один до одного. Одна з трьох sp^2 -орбіталей Оксигену приймає участь в π -зв'язку C–O, дві інші містять неподілені електронні пари. π -Зв'язок утворений p -електронами атомів Карбону і Оксигену.



Електрони кратного зв'язку C=O, особливо більш рухливі π -електрони, зміщені до електронегативного атому Оксигену, що призводить до появи на ньому часткового негативного заряду. Карбонільний карбон набуває часткового позитивного заряду.

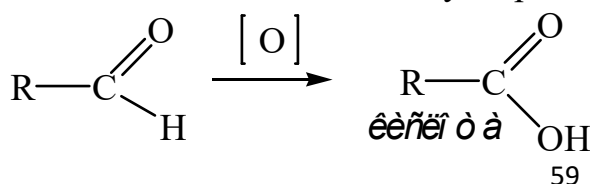


Хімічні властивості

Альдегіди і кетони дуже активні сполуки, причому альдегіди більш активні, ніж кетони. Для них характерні реакції: окиснення, приєднання, полімеризації, конденсації, та заміщення.

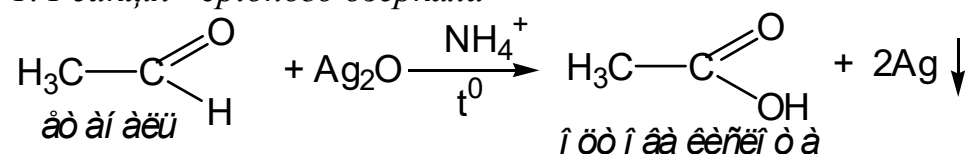
I. Реакції окиснення

Альдегіди легко окиснюються, утворюючи відповідні карбонові кислоти.

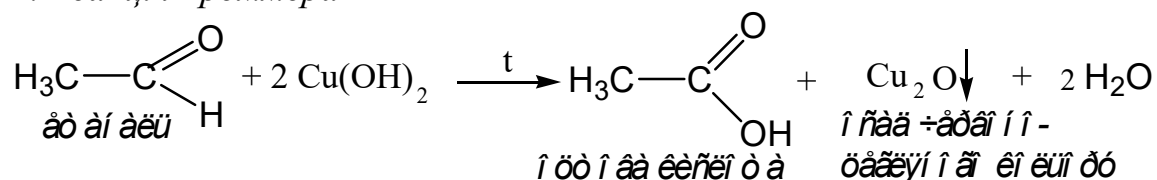


Якісними реакціями на альдегіди є:

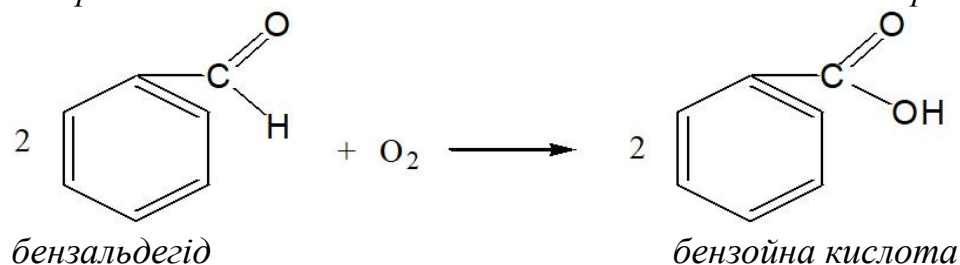
1. Реакція “срібного дзеркала”



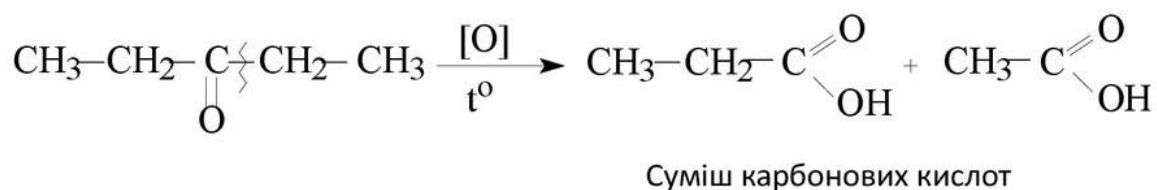
2. Реакція Троммера



3. Ароматичні альдегіди окиснюються навіть киснем повітря:



Кетони слабкими окисниками не окиснюються. При окисненні сильними окиснювачами ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) молекула кетону розпадається з утворенням карбонових кислот або кетонів з меншою кількістю атомів карбону.

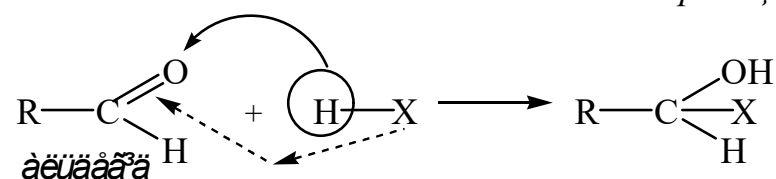


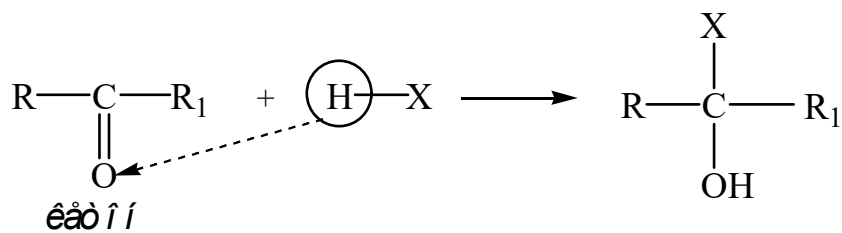
II. Реакції приєднання

До альдегідів та кетонів приєднуються сполуки типу $\text{H}-\text{X}$, а саме

- $\text{H}-\text{H}$ (водень)
- $\text{H}-\text{CN}$ (ціановоднева (синильна) кислота)
- $\text{H}-\text{SO}_3\text{Na}$ (гідросульфит натрію)
- $\text{HO}-\text{R}$ (спирти)

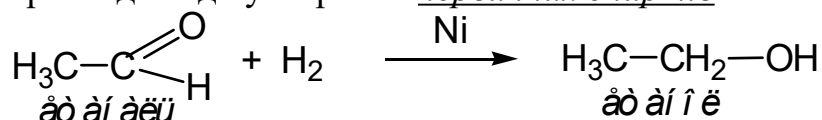
Механізм реакції



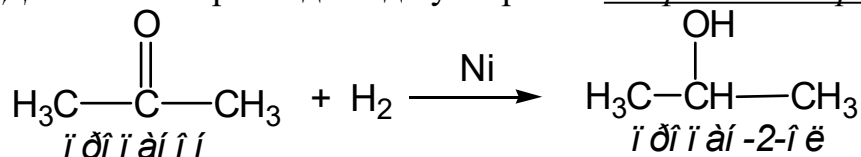


1. Приєднання водню (реакція гідрування, відновлення):

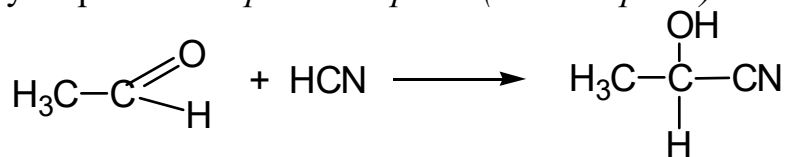
До альдегідів здійснюється в присутності каталізаторів (Ni, Co, Pd та ін.) і призводить до утворення первинних спиртів



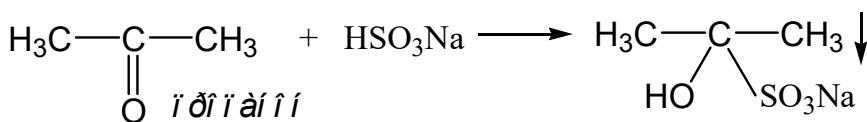
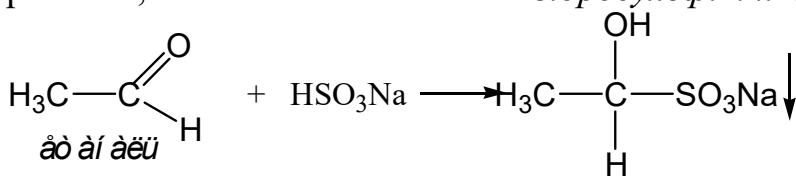
До кетонів призводить до утворення вторинних спиртів



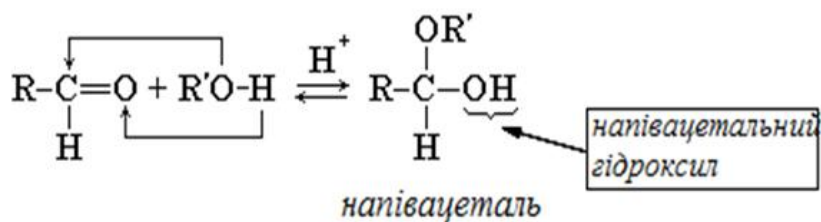
2. Приєднання синильної кислоти H-CN (ціановоднева кислота) з утворенням гідроксинітрилів (оксинітрилів):



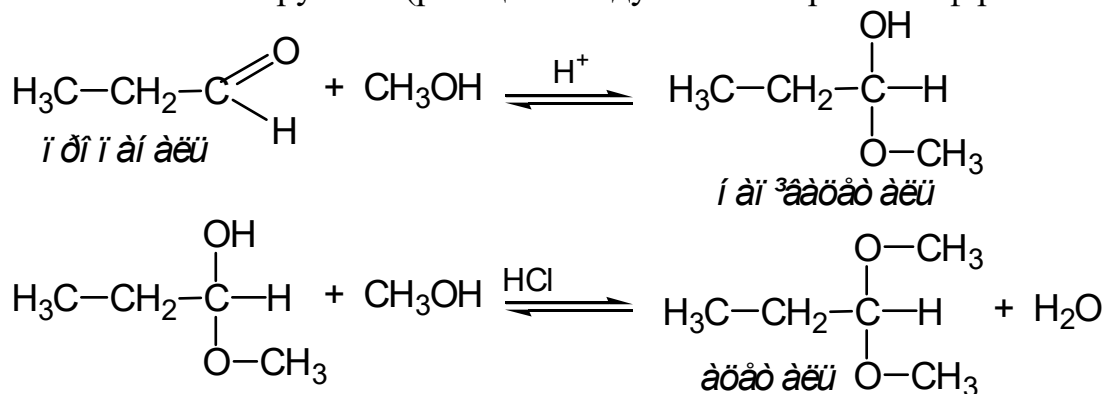
3. Приєднання гідросульфиту натрію призводить до утворення кристалічних речовин, які зазвичай називають гідросульфитні похідні, які є нерозчинними.



4. Приєднання спиртів до альдегідів призводить до утворення напівацеталей та ацеталей.



При обробці напівацеталей надлишком спирту в кислому середовищі утворюються ацеталі – сполуки, в яких атом Карбону зв'язаний з двома алкоксильними групами (реакція нагадує синтез простих ефірів із спиртів).



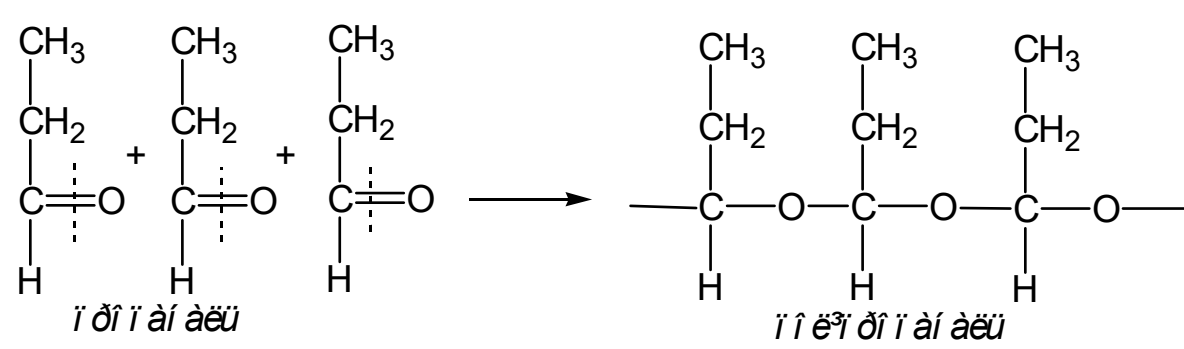
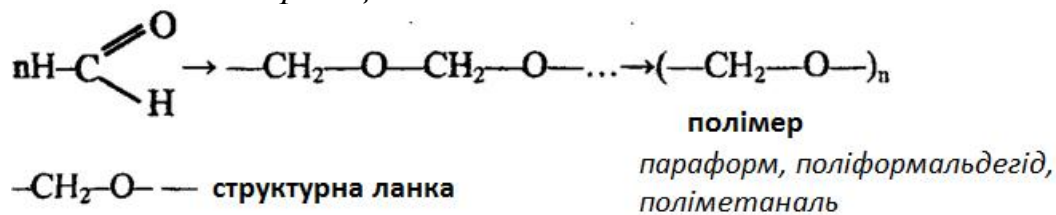
З кетонами реакція практично не відбувається.

III. Реакції полімеризації

Полімеризація характерна, здебільшого, для альдегідів.

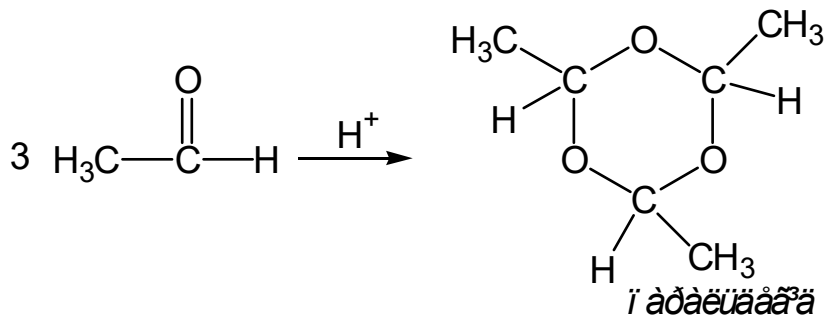
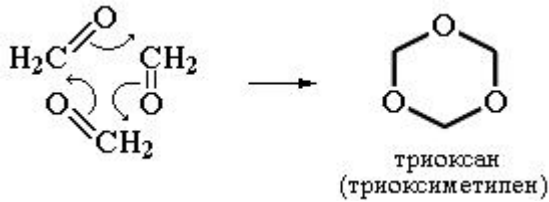
Наприклад, при стоянні 40 % водного розчину формальдегіду (формаліну), у вигляді білого осаду утворюється полімер формальдегіду з невисокою молекулярною масою – параформ:

1. Лінійна полімеризація



2. Циклічна полімеризація

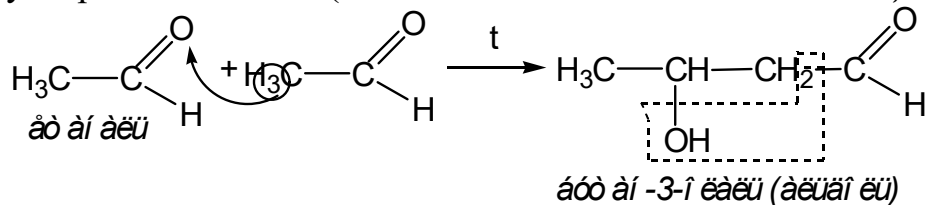
При взаємодії молекул альдегідів можливо також утворення циклічних сполук. Наприклад, тримеризація формальдегіду призводить до утворення параформу (триоксану, триоксиметилена):



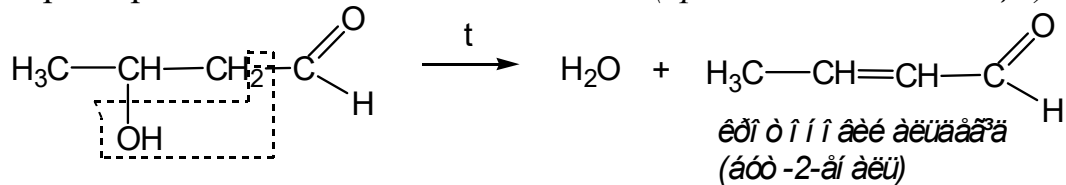
IV. Реакції конденсації

1. Для альдегідів і кетонів характерні реакції альдольної і кротонової конденсації.

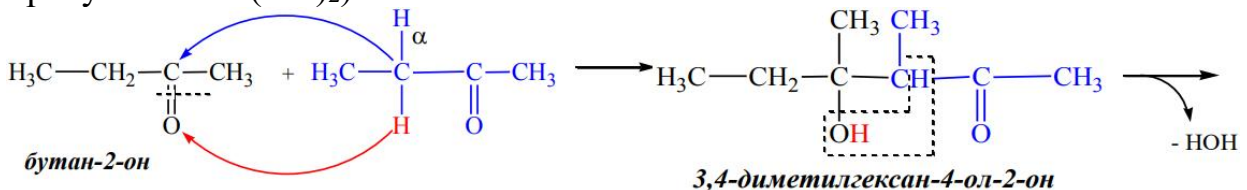
На першій стадії (в присутності ацетату калію або K_2CO_3) альдегіди утворюють альдоль (звідси назва – альдольна конденсація):



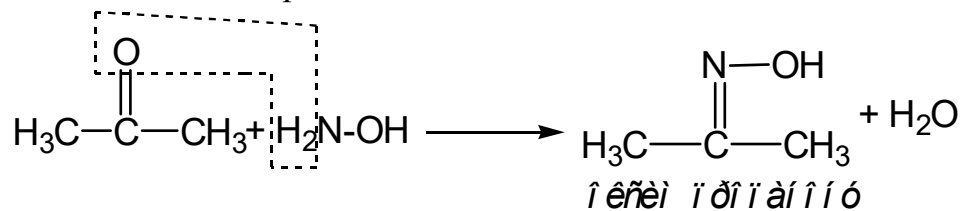
На другій стадії при зміні умов альдоль втрачає воду (дегідратація) і перетворюється в ненасичений альдегід (кротонова конденсація):



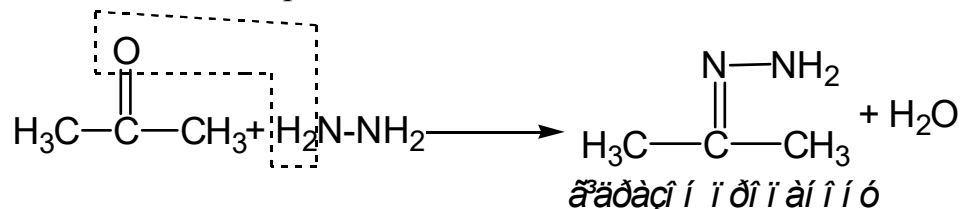
2. Альдольна конденсація кетонів відбувається в більш жорстких умовах (в присутності $Ba(OH)_2$):



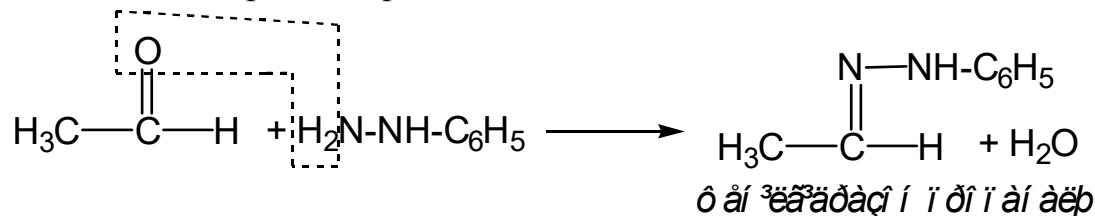
Б. Взаємодія з гідроксил-аміном



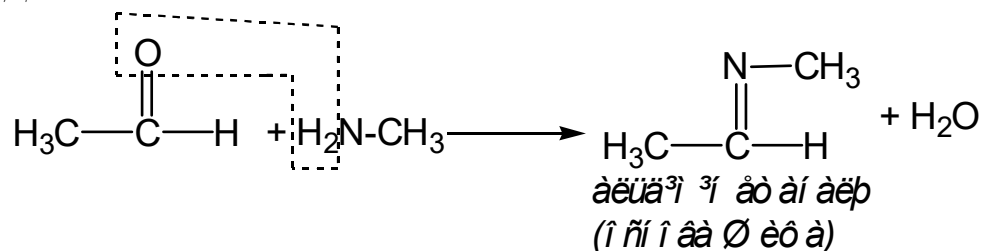
В. Взаємодія з гіdraзином



Г. Взаємодія з феніл-гіdraзином



Д. Взаємодія з амінами



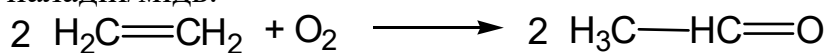
3. Застосування альдегідів та кетонів

✓ Формальдегід, альдегід з формулою $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, являє собою безбарвний газ з різким і подразливим запахом. Він продається у водному розчині під назвою *формалін*, який містить близько 37% формальдегіду за вагою. Формальдегід викликає згортання білків, тому він вбиває бактерії (та й будь-який інший живий організм) і зупиняє багато біологічних процесів, що викликають розпад тканин. Таким чином, формальдегід використовується для збереження зразків тканин і бальзамуючих тіл. Його також використовують для стерилізації ґрунту або інших матеріалів. Формальдегід використовується при виготовленні бакеліту, твердого пластику, що володіє високим хімічним і електричним опором.

Формальдегід виробляється промисловим шляхом каталітичного окислення метанолу відповідно до хімічного рівняння:

✓ Ацетальдегід (систематична назва *етаналь*) – органічна хімічна сполука з формулою $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{O}$. Це один з найважливіших альдегідів, широко зустрічаються в природі і виробляються у великих масштабах в промисловості. Ацетальдегід зустрічається природним чином у каві, хлібі та стиглих фруктах і виробляється рослинами.

Основним способом отримання є окислення етилену методом Ваккера, що включає окислення етилену за допомогою однорідної системи паладій/мідь:



✓ Бутиральдегід, також відомий як *бутаналь*, є органічною сполукою з

формулою $\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{HC}=\text{O}$. Ця сполука є альдегідним похідним бутану. Це безбарвна легкозаймиста рідина з неприємним запахом. Він змішується з більшістю органічних розчинників. Основне використання бутиральдегіду полягає у виробництві *біс-(2-етилгексил)-фталату*, основного пластифікатора.

✓ Бензальдегід $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HC}=\text{O}$ – органічна сполука, найпростіший ароматичний альдегід і один з найбільш промислово корисних. Це безбарвна рідина з характерним мигдалеподібним запахом. Основний компонент масла гіркої мигдалю, бензальдегід, може бути добутий з ряду інших природних джерел. Синтетичний бензальдегід є ароматизатором в імітації екстракту мигдалю, який використовується для ароматизації тортів та інших хлібобулочних виробів.

Сліди багатьох альдегідів містяться в ефірних оліях і часто сприяють їх сприятливим запахам, наприклад, коричневого альдегіду, кінзи та ваніліну.

✓ Найважливішими кетонами є *ацетон*, *метилетилкетон* та *циклогексанон*. Вони також поширені в біохімії, але менше, ніж в органічній хімії взагалі.

✓ Диметилкетон, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, який зазвичай називають *ацетоном*, є найпростішим кетоном. Ацетон – безбарвна рідина. Серед його численних застосувань – як розчинник для лаку (включаючи лак для нігтів), ацетат целюлози, нітрат целюлози, ацетилен, пластмас та лаків; як засіб для зняття фарби та лаку; і як розчинник у виробництві фармацевтичних препаратів та хімічних речовин. Ацетон виробляється прямо або побічно з пропілену. Приблизно 83% ацетону виробляється за допомогою процесу кумолу; в результаті виробництво ацетону прив'язане до виробництва фенолу.

✓ Бутанон, також відомий як *метилетилкетон (МЕК)*, є органічною сполукою з формулою $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Цей безбарвний рідкий кетон має різкий, солодкий запах, що нагадує іриски і ацетон. Виробляється промисловим шляхом у великих масштабах, а також зустрічається в

незначних кількостях в природі. Він розчинний у воді і зазвичай використовується як промисловий розчинник. Бутанон є ефективним і поширеним розчинником і використовується в процесах, що включають камеді, смоли, ацетат целюлози і нітроцелюлозні покриття і в вінілових плівках. З цієї причини він знаходить застосування у виробництві пластмас, текстилю, у виробництві парафіну, а також у побутових виробках, таких як лак, лаки, засіб для зняття фарби, денатуруючий засіб для денатурації спирту, клеї та як миючий засіб. Він має властивості розчинника аналогічні ацетону, але кипить при більш високій температурі і має значно меншу швидкість випаровування.

✓ *Циклогексанон* – органічна сполука з формулою $(\text{CH}_2)_5\text{CO}$. Молекула складається з шестивуглецевої циклічної молекули з кетонифункціональною групою. Це безбарвне масло має запах, що нагадує запах ацетону. Циклогексанон слабо розчинний у воді і змішується зі звичайними органічними розчинниками. Щорічно виробляються мільярди кілограмів, головним чином як попередник нейлону.

ЛЕКЦІЯ 7: ЕТЕРИ. ОРГАНІЧНІ ОКСИДИ. ПЕРОКСИДИ

1. Етери: загальна характеристика, номенклатура, методи одержання.
2. Фізичні та хімічні властивості етерів.
3. Органічні оксиди: загальна характеристика, номенклатура
4. Методи одержання, фізичні і хімічні властивості, практичне застосування органічних оксидів.
5. Органічні пероксиди: загальна характеристика, класифікація.

1. Етери: загальна характеристика, номенклатура, методи одержання

Етери – це органічні сполуки, у яких два вуглеводневих залишки зв’язані між собою через атом оксигену. Їх загальна формула – $R-O-R'$, де залишки R та R' можуть бути однаковими або різними.

Ізомерія етерів залежить від будови вуглеводневих радикалів, зв’язаних з оксигеном.

Номенклатура

За систематичною номенклатурою їх називають за назвою алкану, з яким зв’язана алкоксигрупа ($R-O-$). Причому в основі назви лежить алкан з найбільшою довжиною вуглеводневого ланцюга.

За раціональною номенклатурою назва утворюється з двох вуглеводневих залишків з додаванням слова “етер”.

Назви етерів

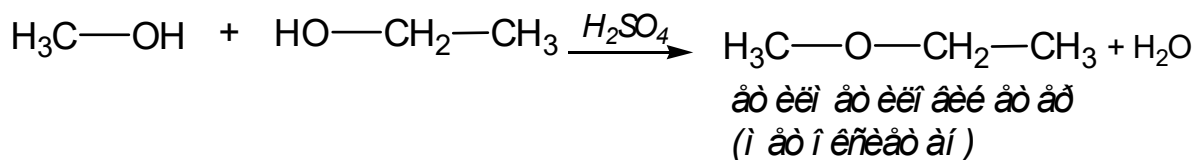
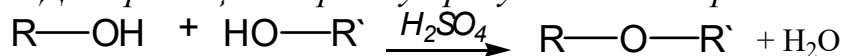
Формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
CH_3-O-CH_3	Метоксиметан	Диметилловий етер
$CH_3-O-C_2H_5$	Метоксиетан	Етилметилловий етер
$C_2H_5-O-C_2H_5$	Етоксиетан	Діетилловий етер
$C_2H_5-O-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	2-Етоксипропан	Етилізопропіловий етер
$C_2H_5-O-C_3H_7$	1-Етоксипропан	Етилпропіловий етер
$H_3C-O-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	2-Метоксибутан	втор- Бутилметилловий етер

Назви залишків етерів

Формула	Алкоксигрупа RO–	Формула	Окисьний радикал RO•
CH ₃ O–	Метокси-	CH ₃ O•	Метоксил
C ₂ H ₅ O–	Етокси-	C ₂ H ₅ O•	Етоксил
C ₃ H ₇ O–	Пропокси-	C ₃ H ₇ O•	Пропоксил
(CH ₃) ₃ O–	трет-Бутокси-	(CH ₃) ₃ O•	трет-Бутоксил
C ₅ H ₁₁ O–	Пентилокси-	C ₅ H ₁₁ O•	Пентилоксил
C ₆ H ₁₃ O–	Гексилокси-	C ₆ H ₁₃ O•	Гексилоксил
CH ₂ =CHO–	Вінілокси-	CH ₂ =CHO•	Вінілоксил
CH ₂ =CH–CH ₂ O–	Алілокси- 2-пропенілокси-	CH ₂ =CH–CH ₂ O•	Алілоксил 2-пропенілоксил

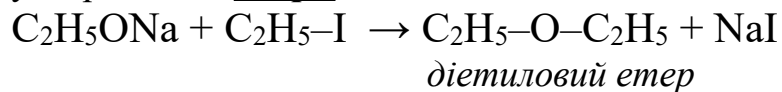
Методи одержання

1. Дегідратація спиртів у присутності мінеральних кислот:



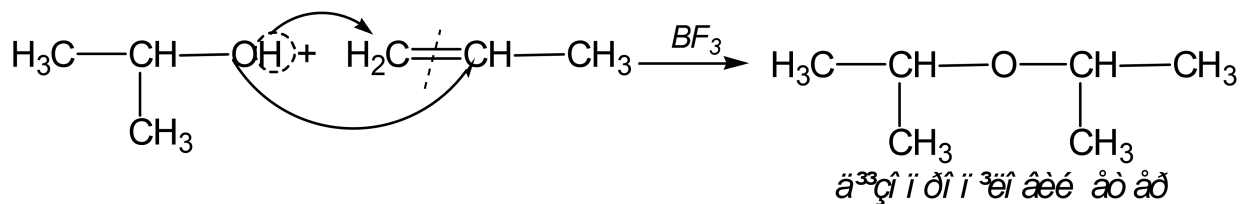
2. Одержання з галогеналкілів за реакцією Вільямсона:

Під час нуклеофільного заміщення галогену алкоксирадикалом утворюються **етери**.



3. Приєднання спиртів до алкенів:

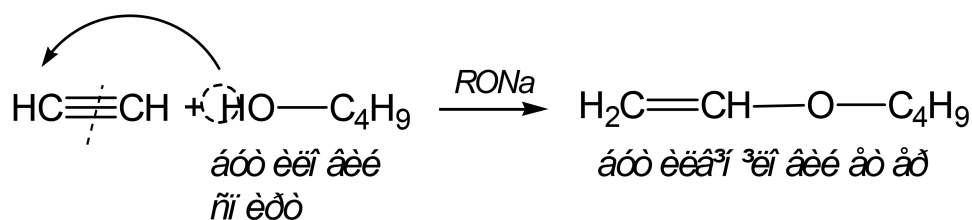
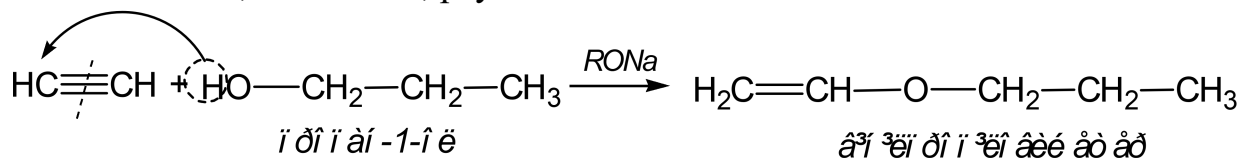
Каталітичне приєднання спиртів до алкенів відбувається за другим правилом Марковникова:



Діізопропіловий етер використовується як антидетонатор для пального.

4. Приєднання спиртів до алкінів:

Спирти взаємодіють з алкінами у присутності алкоксидів лужних металів, чи алкоголятів, солей міді, ртуті:



2. Фізичні та хімічні властивості етерів

Фізичні властивості

Диметилловий і метилетилловий етери при нормальних умовах – гази, наступні представники – рідини, вищі – тверді речовини.

У етерів відсутні водневі зв'язки, тому вони не розчиняються у воді й мають відносно низькі температури кипіння в порівнянні зі спиртами:

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$, $t_{\text{кип.}}=78^\circ\text{C}$;

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $t_{\text{кип.}}=34,6^\circ\text{C}$.

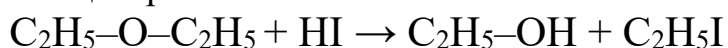
Хімічні властивості

Етери виявляють за рахунок неподілених пар електронів атома кисню сильніші електронодонорні властивості порівняно зі спиртами. Однак, у цілому, етери є досить інертними сполуками – не гідролізуються, не взаємодіють з PCl_5 , розведеними кислотами.

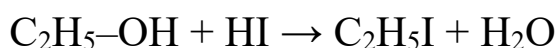
I. Реакції розщеплення:

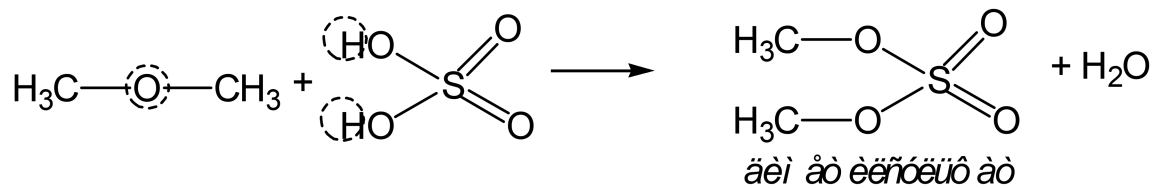
1. Розщеплення під дією кислот (ацидоліз).

Концентровані кислоти вже за кімнатної температури розщеплюють етери:



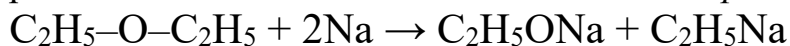
етилйодид (йодистий етил)





2. Реакція розщеплення під дією лужних металів.

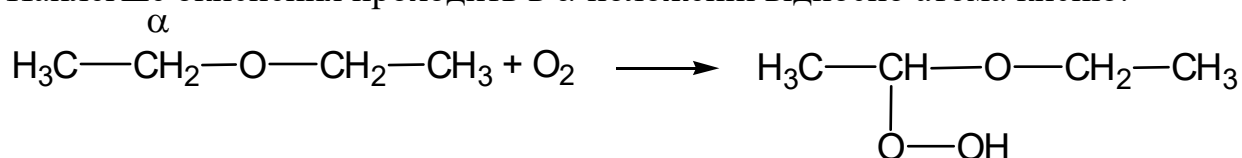
Під дією металічного натрію етери здатні під час нагрівання розщеплюватися на *алкоголяти та алкілнатрій*:



Ще легше взаємодіють з етерами калій і особливо літій.

II. Окиснення етерів:

Більшість етерів легко окиснюється киснем повітря на світлі, утворюючи *пероксидні сполуки*. Це може призводити до вибухів під час детонації (струшування), що складає велику небезпеку в технологічних процесах. Найлегше окиснення проходить в α -положенні відносно атома кисню:



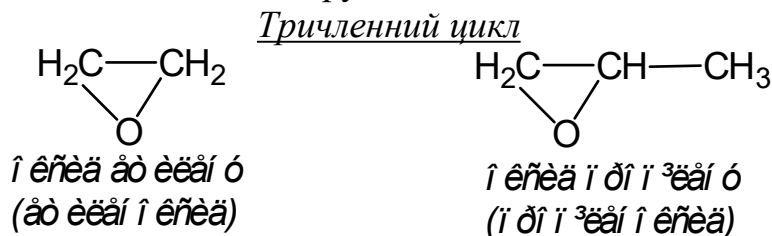
За умов тривалого зберігання утворюються, як правило, суміші пероксидних сполук різної будови. Тому при роботі з етерами необхідно їх обов'язково перевіряти на присутність пероксидних сполук.

3. Органічні оксиди: загальна характеристика, номенклатура

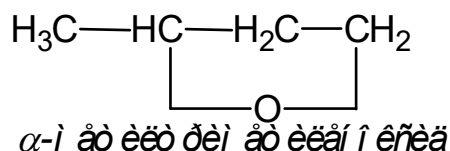
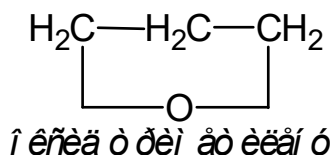
Циклічні етери (органічні оксиди)

Циклічними етерами називаються сполуки, які містять одну, дві або більше етерних груп і мають циклічну структуру.

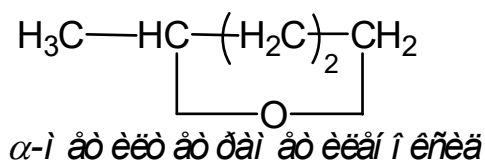
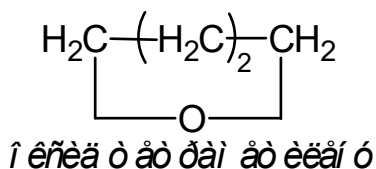
Етери з одним атомом кисню поділяються на три-, чотири-, п'ятичленні тощо. Для їх позначення, як правило використовують раціональну номенклатуру, яка складається з терміну *оксид* і назви алкену або кількості метиленових $-\text{CH}_2-$ груп.



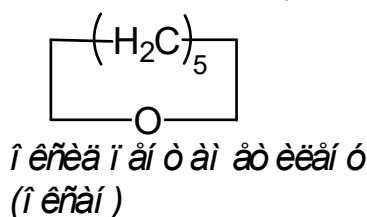
Чотиричленний цикл



П'ятичленний цикл



Шестичленний цикл



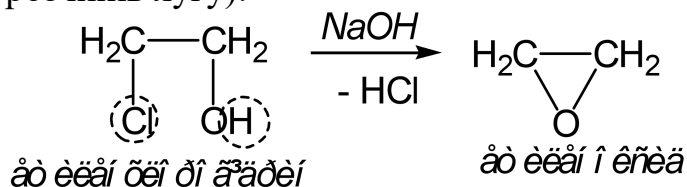
Циклічні етери можуть мати два атоми кисню. Тоді їх позначають префіксами *діокс(а)-* залежно від розміру циклу. При трьох атомах кисню користуються префіксом *триокс(а)-*, а при чотирьох – *тетраокс(а)-*.

4. Методи одержання, фізичні і хімічні властивості, практичне застосування органічних оксидів

Методи одержання

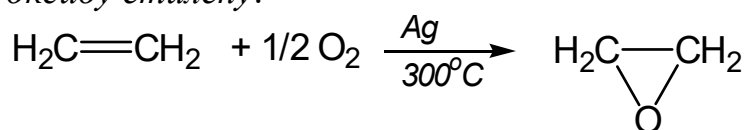
Циклічні етери етену та пропену здебільшого добувають двома основними шляхами: дегідрогалогенування відповідних галогеногідринів та окисненням алкенів.

1. Одержання з галогеногідринів (галоген-алканолів) за допомогою реакції їх дегідрогалогенування в присутності сильних основ (концентрованих водних розчинів лугу):

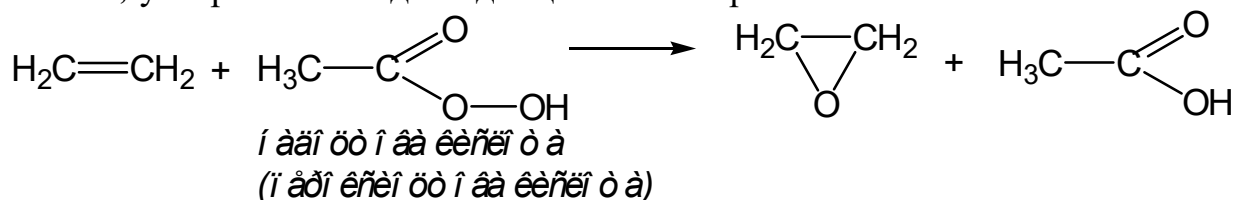


2. Окиснення алкенів вважається найперспективнішим методом одержання циклічних етерів етилену та пропілену. Як окисник при цьому використовують молекулярний кисень або пероксидні сполуки.

А. Пряме окиснення алкенів у промисловості застосовується для добування оксиду етилену:



Б. Реакція окиснення при дії на алкени надкислот, або гідропероксидів кислот, утворюються відповідні циклічні етери.



В. При дії каталізаторів на основі молібдену алкени, особливо пропілен, з алкільними гідропероксидами здатні утворювати циклічні етери:



Фізичні і хімічні властивості

Органічні оксиди являють собою газ (етиленоксид) або рідини. Цикл має форму майже правильного трикутника, загалом відносно не стійкий, і зв'язок С–О розщеплюється легко.

Для органічних оксидів характерні реакції приєднання з розщепленням кільця.

Практичне застосування

Широке застосування як напівпродукту промислового органічного синтезу належить *оксиду етилену*. Його використовують для одержання етиленгліколю, етиленхлорогідрину, етаноламінів, етанолу, діоксану тощо.

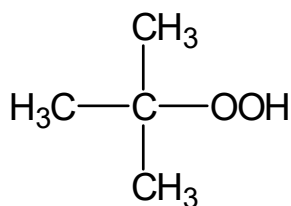
Взаємодією етиленоксиду з гліколями одержують технічно важливі сполуки – *карбітоли, карбовакси*, які застосовуються як розчинники, мастила, повехнево-активні речовини.

5. Органічні пероксиди: загальна характеристика, класифікація

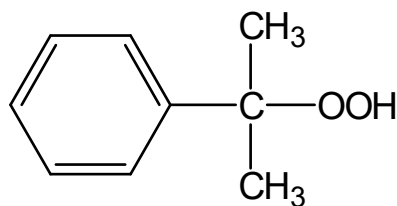
Органічними пероксидами називають сполуки, які містять в молекулі пероксидну групу –OO–. Їх розглядають як похідні найпростішого пероксиду Н–OO–Н, пероксиду водню, у якого один або два атоми водню заміщені на вуглеводневі або інші залишки.

Класифікація пероксидів

Гідропероксиди – загальна формула R–OO–H, де R – вуглеводневий радикал.



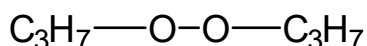
аїаї і аїї еїїаа оїаа-аоо еїо
ааї
оїаа-аоо еїаїаї і аїї еїїаа



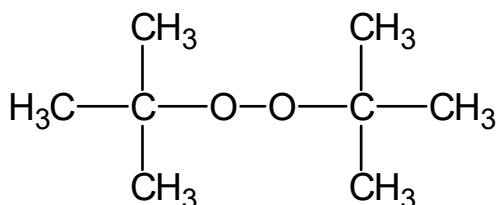
аїаї і аїї еїїаа
аї і аїї еїїааї аї о
(еї і еї)

Пероксиди

R–OO–R', де R, R' – однакові або різні вуглеводневі групи різної природи:



аїї аї і аїї аїї еїїаа

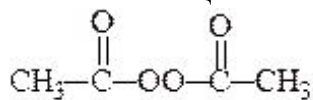


аї-о аїаа-аоо еїї аїї еїїаа

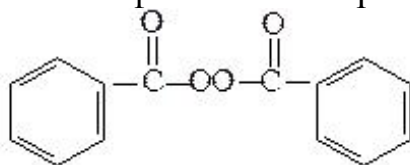
Диалкілпероксиди найчастіше синтезують шляхом алкілювання пероксиду водню, гідропероксидів або їх солей лужних металів алкенами, спиртами, етерами та естерами та ін.

Ацилпероксиди

Пероксиди ацилів містять –OO–групу, з якою сполучений залишок кислоти – ацил $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$, де R – аліфатичний чи ароматичний залишок:

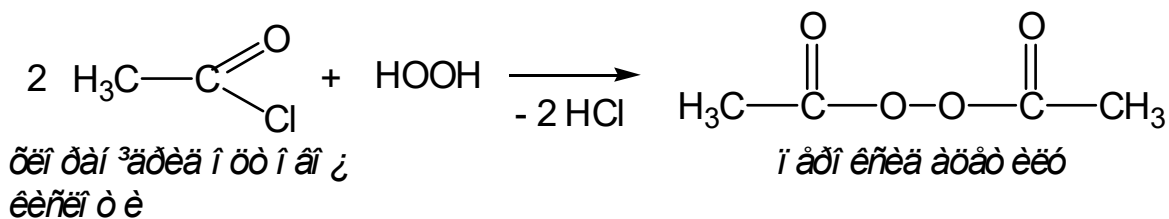


пероксид ацетилу

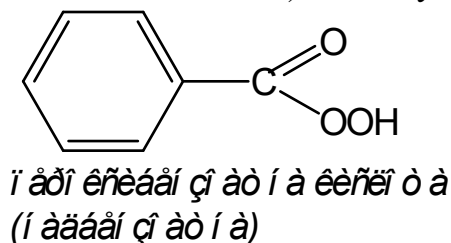
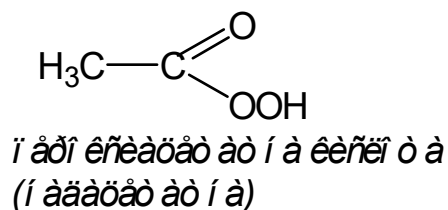


пероксид бензоїлу

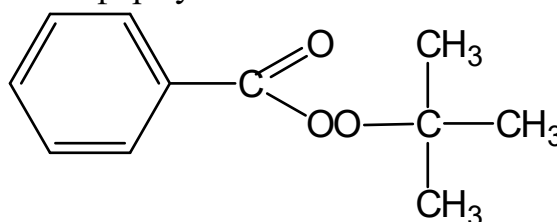
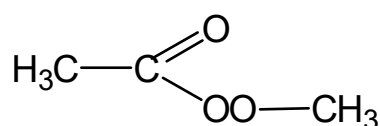
Ацилпероксиди отримують в першу чергу ацилюванням пероксиду водню або його натрієвої солі за допомогою хлорагідридів:



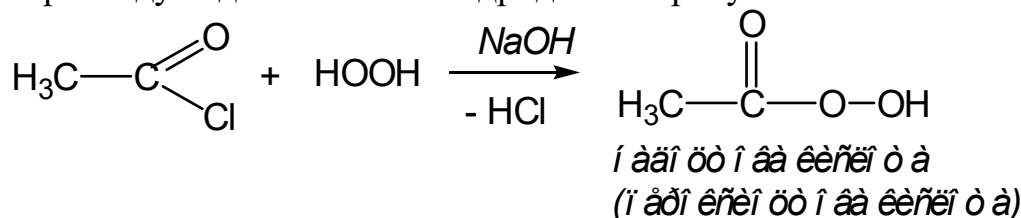
Пероксикислоти (гідропероксиди, надкислоти) – сполуки формули:



Пероксиестери (пероксидні естери) – сполуки, що складаються з залишків кислот (ацилів) та алкільних груп, зєднаних між собою пероксидною групою –OO–, загальної формули:



Одним з можливих шляхів утворення пероксикислот – ацилювання пероксиду водню галогенангідрідами в присутності основ:



Застосовуючи концентрований пероксид водню, надцтову кислоту отримують і в кислому середовищі.

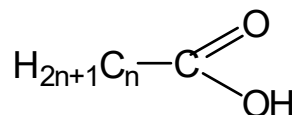
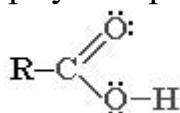
ЛЕКЦІЯ 8: МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

1. Карбонові кислоти: визначення, класифікація та номенклатура.
2. Ізомерія карбонових кислот та фізичні властивості.
3. Хімічні властивості карбонових кислот.
4. Застосування карбонових кислот.

1. Карбонові кислоти: визначення, класифікація та номенклатура

Карбовими кислотами називають похідні вуглеводнів, в молекулі яких міститься одна або декілька карбоксильних груп –COOH.

Загальна формула карбонових кислот:



Класифікація карбонових кислот

1. Від кількості карбоксильних груп:

✓ одноосновні (монокарбонові) (приклад: мурашина кислота, оцтова кислота та ін.)

✓ багатоосновні (дикарбонові, трикарбонові і т.д.) (приклад: оксалатна кислота, глутарова кислота, лимонна кислота та ін.)

2. За характером вуглеводневого радикалу:

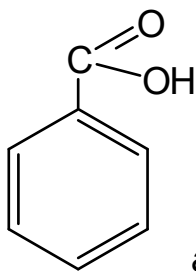
✓ насичені

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ масляна кислота, (бутанова кислота)

✓ ненасичені

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ кротонова кислота (бут-2-енова кислота)

✓ ароматичні



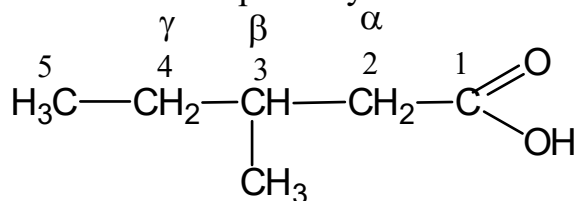
ááí çî éí à èèñèí ò à

Номенклатура карбонових кислот

Систематичні назви кислот дають згідно назви відповідного вуглеводню з додаванням суфіксу -ова і слова кислота.

Карбонові кислоти з кількістю атомів карбону вище 6 називають вищими жирними кислотами.

Часто використовуються також тривіальні назви.



3-í àð èèí áí ò àí î âà èèñèí ò à

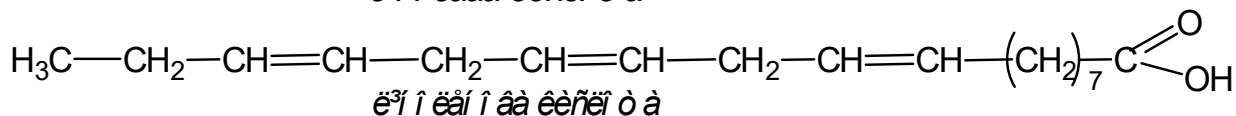
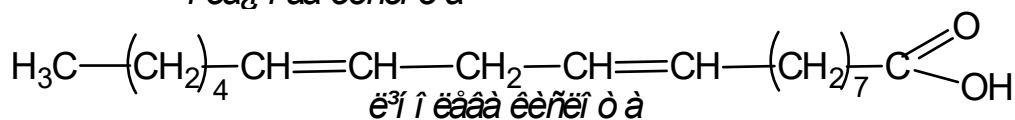
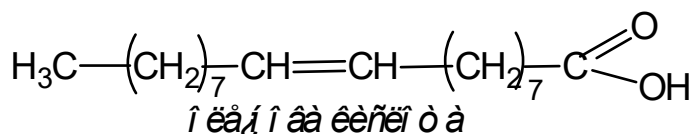
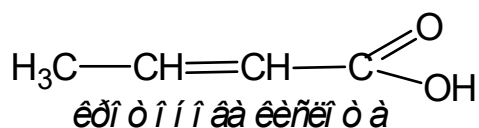
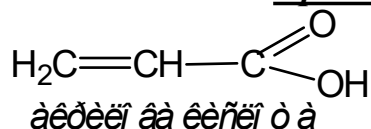
β-í àð èèâèèð³áí î âà èèñèí ò à

Деякі насичені одноосновні кислоти

Тривіальна назва	Молекулярна формула	Назва кислотного залишку (ацила)	Назва залишків кислот
Мурашина	HCOOH	форміл	форміат
Оцтова	CH ₃ COOH	ацетил	ацетат
Пропіонова	C ₂ H ₅ COOH	пропіоніл	пропіонат
Масляна	C ₃ H ₇ COOH	бутирил	бутират
Валеріанова	C ₄ H ₉ COOH	валеріл	валеріат
Капронова	C ₅ H ₁₁ COOH	капрОНіл	капрОНат
Каприлова	C ₇ H ₁₅ COOH	капрИЛіл	капрИЛат
Капринова	C ₉ H ₁₉ COOH	капрИНіл	капрИНат
Лауринова	C ₁₁ H ₂₃ COOH	лаурил	лауринат
Міристинова	C ₁₃ H ₂₇ COOH	міристил	мірістинат

Пальмітинова	C ₁₅ H ₃₁ COOH	пальмітил	пальмітат
Стеаринова	C ₁₇ H ₃₅ COOH	стеарил	стеарат
Арахінова	C ₁₉ H ₃₉ COOH	арахініл	арахінат
Лігноцеринова	C ₂₃ H ₄₇ COOH	лігноцерил	лігноцерат

Приклади ненасичених одноосновних кислот

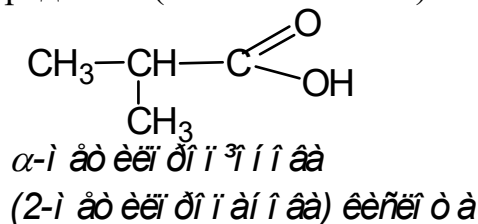
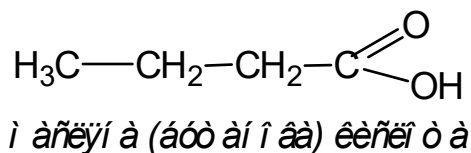


2. Ізомерія карбонових кислот та фізичні властивості

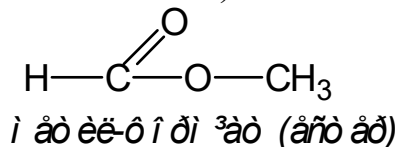
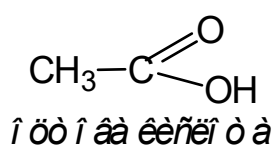
Ізомерія карбонових кислот

1. Структурна ізомерія:

- ✓ ізомерія скелету у вуглеводневому радикалі (починаючи з C₄)



- ✓ міжкласова ізомерія (починаючи з C₂)



2. Просторова ізомерія:



Фізичні властивості

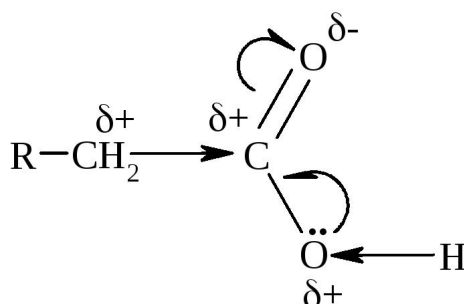
Нижчі карбонові кислоти (C_1-C_3) – рідини з різким запахом, змішуються з водою в різних співвідношеннях. C_4-C_9 – рідини з неприємним запахом, обмежено розчинні у воді. C_{10} і вище – тверді сполуки без запаху.

Ненасичені кислоти (олеїнова, лінолева, ліноленова) – рідини, не розчинні у воді, нагадують соняшникову олію.

Всі дикарбонові і ароматичні кислоти при кімнатній температурі – кристалічні речовини.

Будова карбоксильної групи

Карбоксильна група містить в собі дві функціональні групи – карбоніл і гідроксил, які взаємно впливають одна на одну:

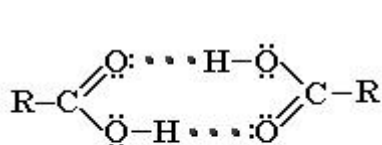


Кислотні властивості карбонових кислот обумовлені зміщенням електронної щільності до карбонільного Оксигену і викликані цим додатковою (порівняно зі спиртами) поляризацією зв'язку O–H.

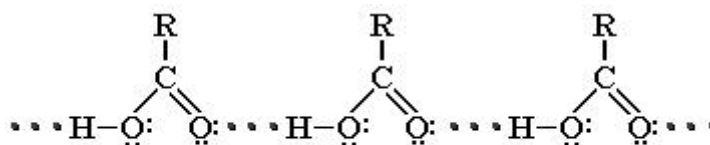
У водному розчині карбонові кислоти *дисоціюють* на іони:



Розчинність у воді та високі температури кипіння кислот обумовлені утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків.



Утворення димерів карбонових кислот



Асоціація молекул карбонових кислот

3. Хімічні властивості карбонових кислот

Хімічні властивості

Для карбонових кислот характерні хімічні перетворення в першу чергу за карбоксильною групою і меншою мірою такі, які відбуваються переважно в α -положенні відносно $-\text{COOH}$ або з відщепленням CO_2 (декарбоксилюванням).

Реакції за карбоксильною групою пов'язані з розривом як $\text{O}-\text{H}$ зв'язку (кислотні властивості), так і $\text{C}-\text{OH}$ зв'язку (утворення похідних карбонових кислот – галогенангідридів, ангідридів, естерів, амідів тощо).

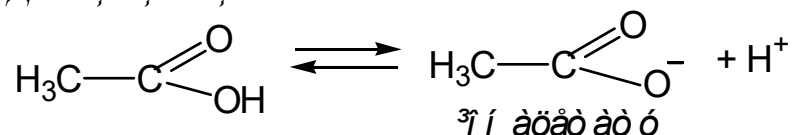
I. Дисоціація карбонових кислот

(в ряді насичених кислот найбільш сильна – мурашина, зі збільшенням молекулярної маси сила кислот зменшується).



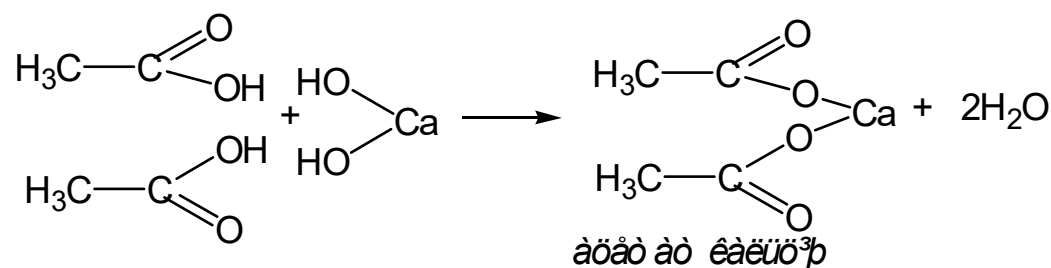
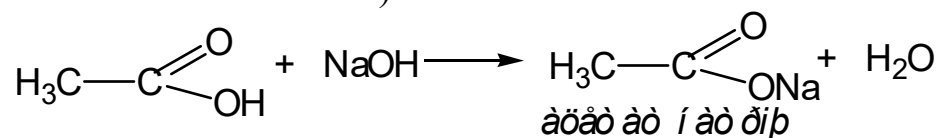
Сила карбонових кислот у водному розчині невелика.

Дисоціація оцтової кислоти:



II. Утворення солей

(кислоти реагують з активними металами, основними оксидами, лугами, солями слабких кислот).

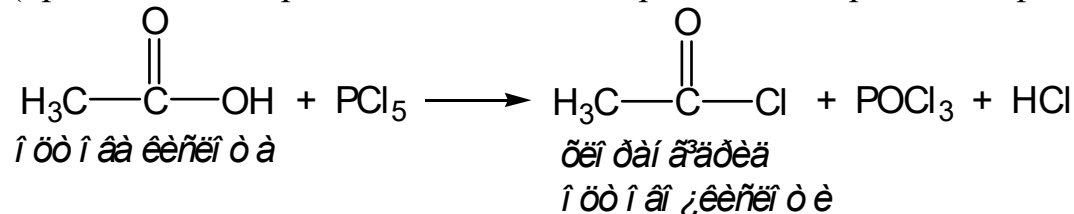


III. Утворення функціональних похідних

Похідні утворюються в результаті заміщення гідроксильної групи атомами або групами атомів.

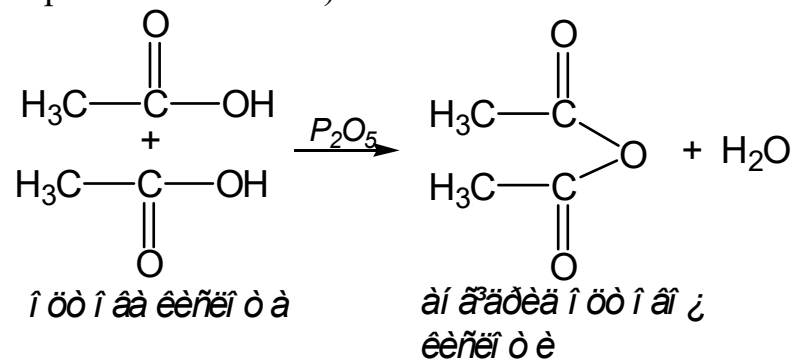
1. Одержання галогенангідридів

(при взаємодії карбонових кислот з хлоридами або бромідами фосфору (V))



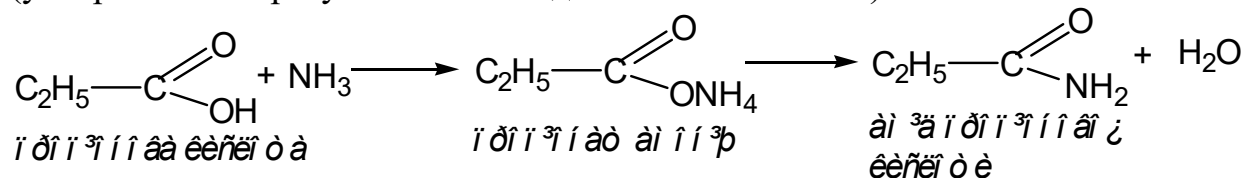
2. Одержання ангідридів

(утворюються при відщепленні молекули води (H-OH) від двох молекул карбонової кислоти)



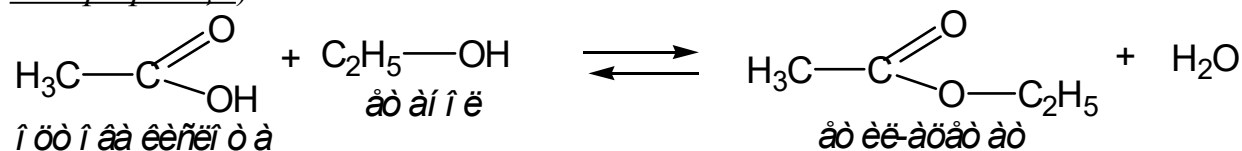
3. Одержання амідів

(утворюються в результаті взаємодії кислот з аміаком)



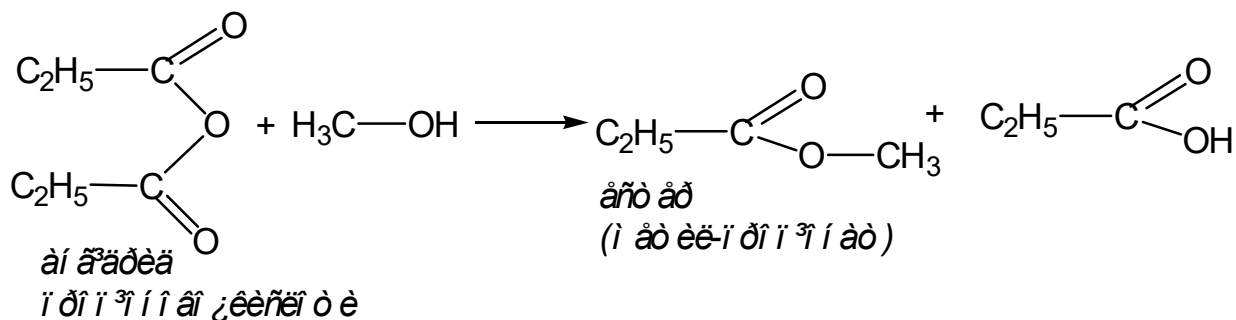
4. Одержання складних ефірів

(це продукти взаємодії карбонових кислот зі спиртами – реакція естерифікації)

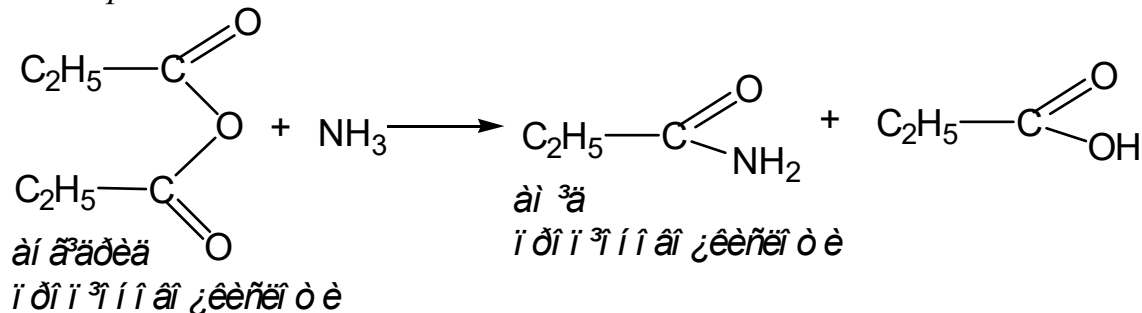


Ефіри нижчих карбонових кислот і нижчих одноатомних спиртів мають приємний запах квітів, ягід і фруктів. Ефіри вищих одноосновних кислот і вищих одноатомних спиртів – основа природних восків.

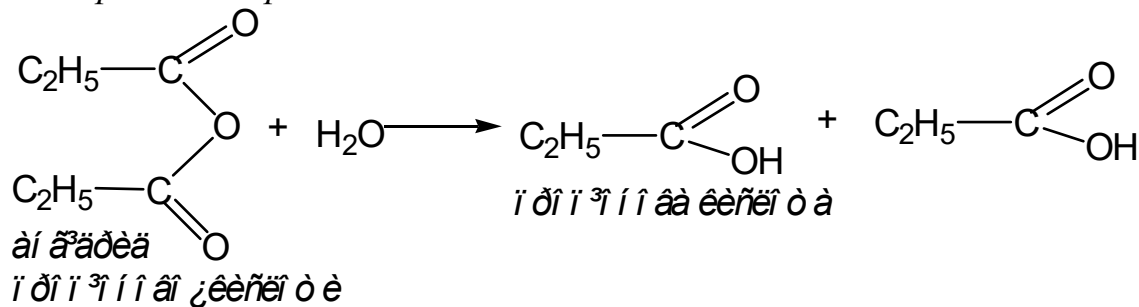
IV. Властивості похідних карбонових кислот



Б. Одержання амідів

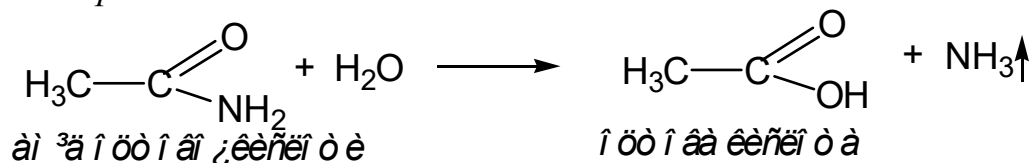


В. Гідроліз ангідридів



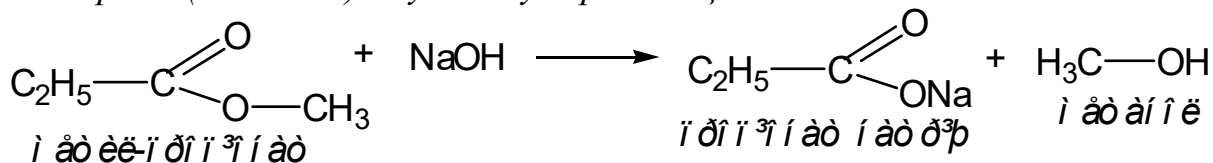
3. Властивості амідів

А. Гідроліз амідів

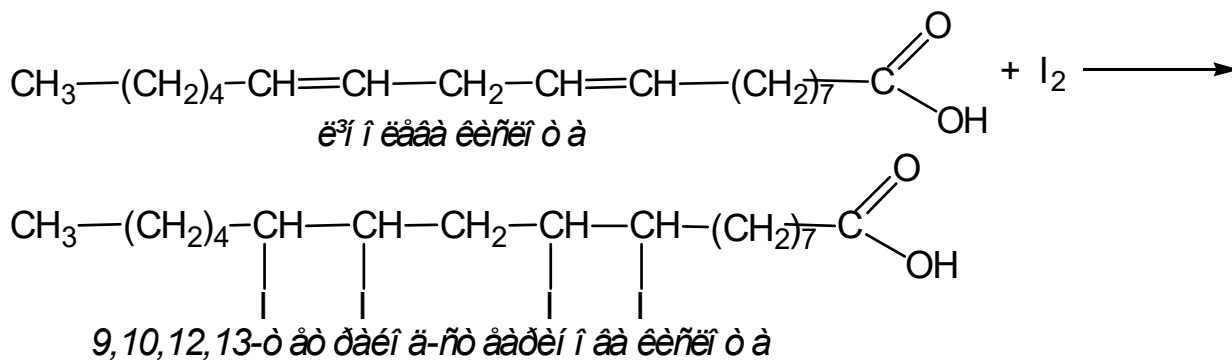


4. Властивості складних ефірів

А. Гідроліз (омилення) в лужному середовищі

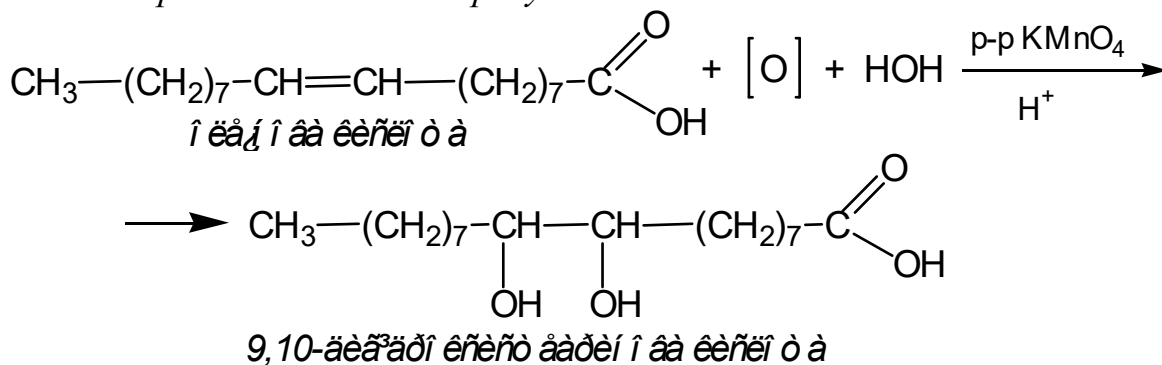


Б. Гідроліз в нейтральному або кислому середовищі

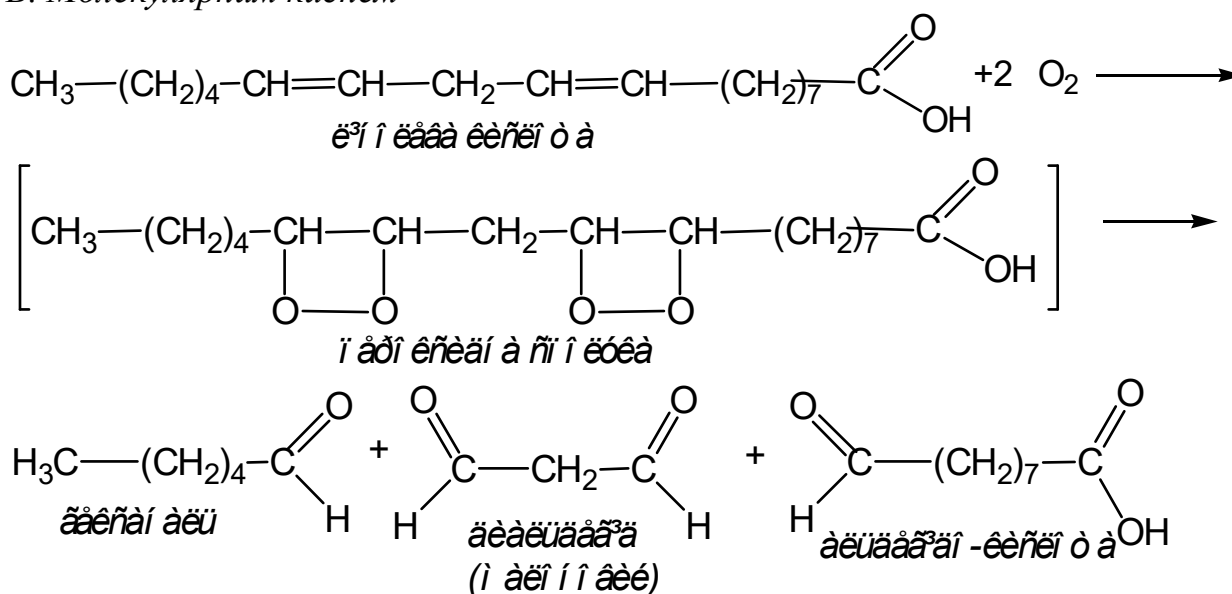


2. Реакції окиснення:

А. Атомарним Оксигеном в присутності води



Б. Молекулярним киснем



4. Застосування карбонових кислот

Застосування карбонових кислот

✓ Мурашина кислота застосовується в медицині, бджільництві, в органічному синтезі, при отриманні розчинників та консервантів; як

сильного відновлювача. Вперше була виділена в XVII столітті з червоних лісових мурашок. Міститься також в соку пекучої кропиви. Безводна мурашина кислота – безбарвна рідина з різким запахом і пекучим смаком, що викликає опіки на шкірі. Застосовується також в текстильній промисловості в якості протрави при фарбуванні тканин, для дублення шкір, а також для різних синтезів.

✓ *Оцтова кислота* застосовується в органічному синтезі, при виробництві штучного волокна, хімічних засобів захисту рослин, в харчовій промисловості, при виробництві лікарських препаратів та засобів побутової хімії (рис. 12).



Рис. 12. Застосування оцтової кислоти

ЛЕКЦІЯ 9: ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

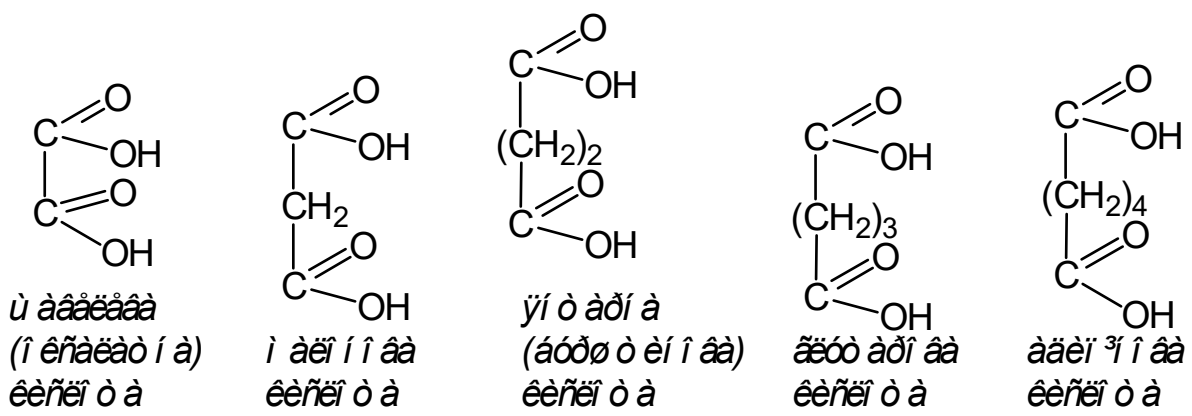
1. *Дикарбонові кислоти: загальна характеристика та формули дикарбонових кислот.*
2. *Хімічні властивості дикарбонових кислот.*

1. Дикарбонові кислоти: загальна характеристика та формули дикарбонових кислот

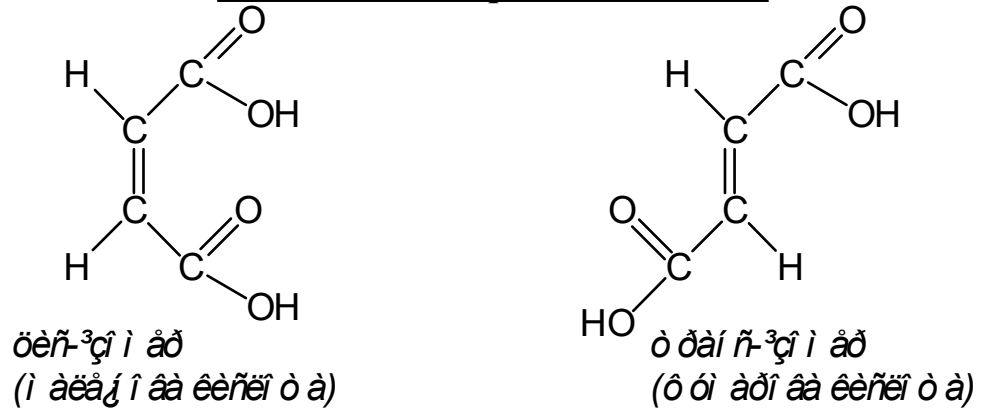
Дикарбоновими кислотами називають похідні вуглеводнів, в молекулі яких міститься дві карбоксильні групи –COOH із загальною формулою HOOC-R-COOH, де R – будь-який двовалентний органічний радикал. Їх номенклатура аналогічна номенклатурі монокарбонових кислот.

Дікарбонові кислоти це тверді кристалічні речовини, які отримують загальними методами синтезу карбонових кислот. Взаємний вплив атомів в молекулах дикарбонових кислот призводить до того, що вони є більш сильними кислотами, ніж одноосновні.

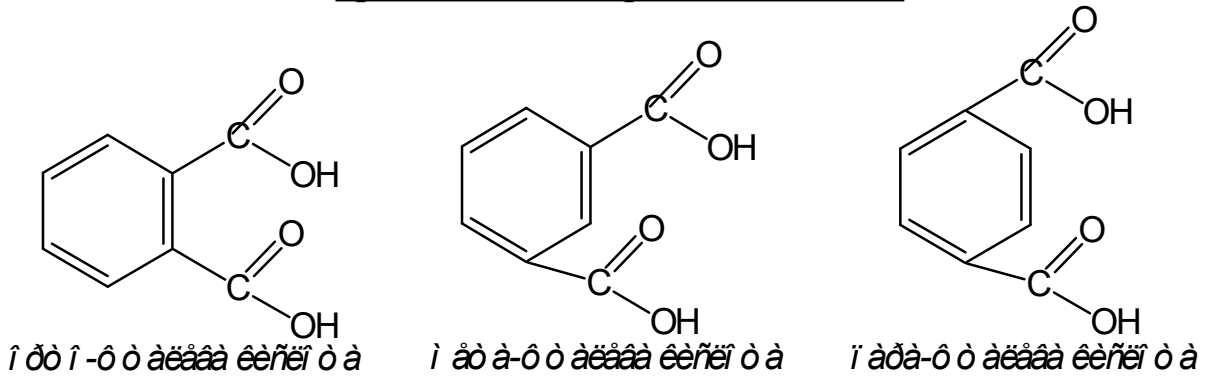
Насичені дикарбонові кислоти



Ненасичені дикарбонові кислоти



Ароматичні дикарбонові кислоти



2. Хімічні властивості дикарбонових кислот

Дикарбонові кислоти проявляють хімічні властивості, які характерні для монокарбонових кислот (отримання ангідридів, амідів, галогенангідридів та складних ефірів), оскільки ці властивості обумовлені наявністю карбоксильної групи.

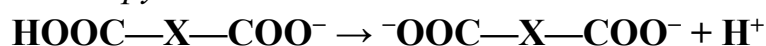
I. Дисоціація у водних розчинах

перша стадія:



Дикарбонові кислоти – сильніші кислоти по першій стадії дисоціації, ніж відповідні монокарбонові: по-перше, через статистичний фактор (дві карбоксильні групи в молекулі), по-друге, через взаємовплив цих груп (якщо вони знаходяться недалеко або пов'язані ланцюгом кратних зв'язків);

друга стадія:



На другій стадії ці кислоти стають слабкішими, ніж монокарбонові кислоти (виняток – щавлева кислота). Відділення катіону водню в другій карбоксильній групі відбувається важче, ніж в першій, так як потрібно більше енергії, щоб відокремити H^+ від аніону з зарядом -2 , ніж при відділенні від аніону з зарядом -1 .

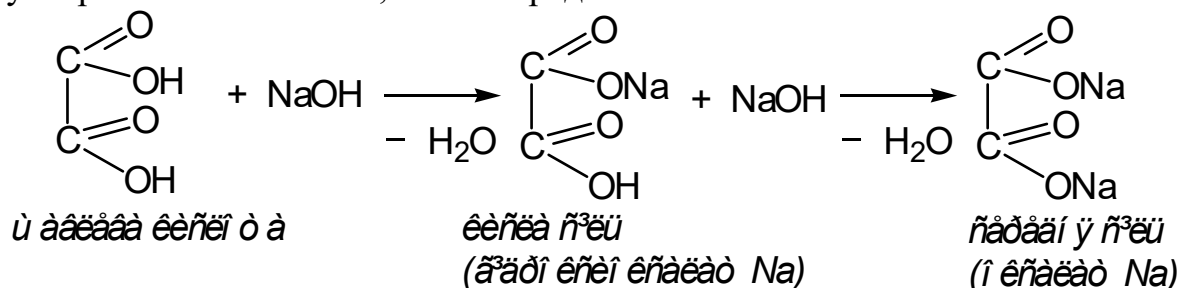
У дикарбонових кислот кожна реакція може повторюватися двічі, тому утворюється два види похідних:

- кислі (неповні)
- середні (повні)

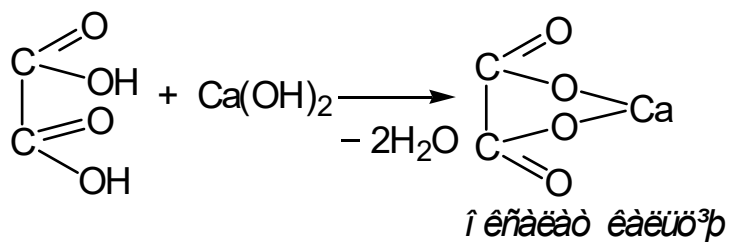
Виключення складають реакції, що відбуваються при нагріванні.

II. Утворення солей

На відміну від монокарбонових кислот, дикарбонові здатні утворювати кислі солі. Дикарбонові кислоти є двохосновні, тому 1 моль кислоти буде взаємодіяти з двома моль NaOH . При цьому спочатку утворюється кисла сіль, потім середня:



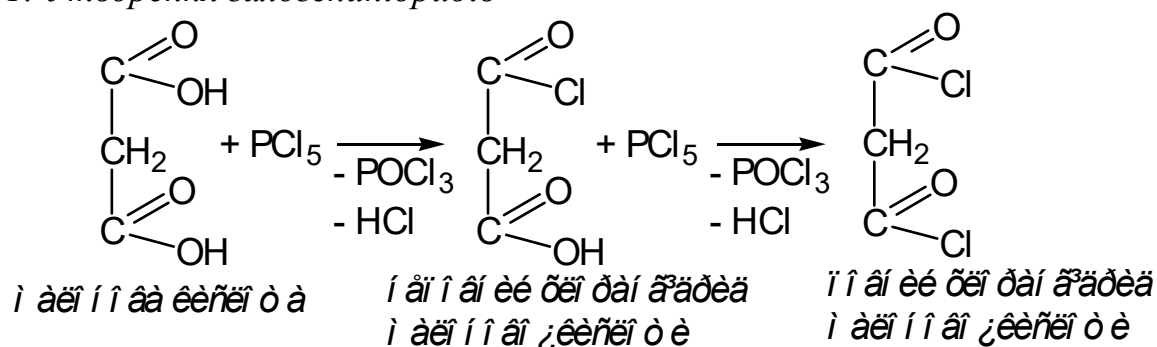
Характерною особливістю щавлевої кислоти є утворення нерозчинного осаду оксалату, що використовується в аналітичній хімії для виявлення кальцію або щавлевої кислоти:



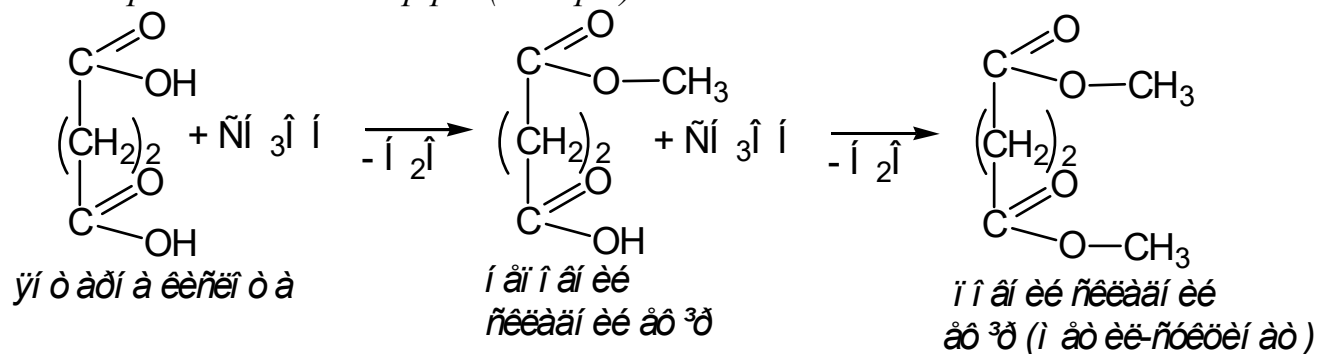
Сеча тварин і людини часто містить невеликі кількості оксалату кальцію. Його вміст збільшується при патологічних станах (оксалурія). Оксалат кальцію також може утворювати камені в нирках.

III. Утворення похідних дикарбонових кислот

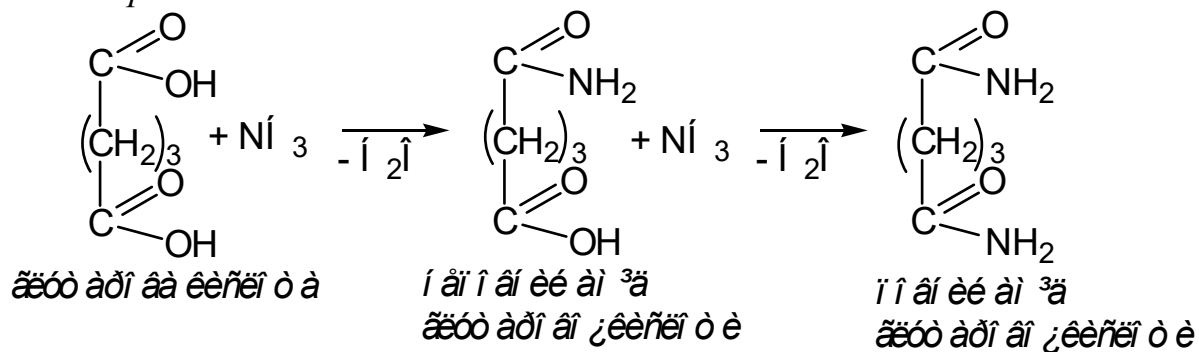
1. Утворення галогенанідридів



2. Утворення складних ефірів (естерів)

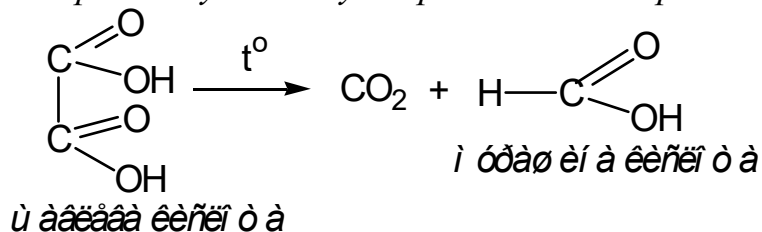


3. Утворення амідів

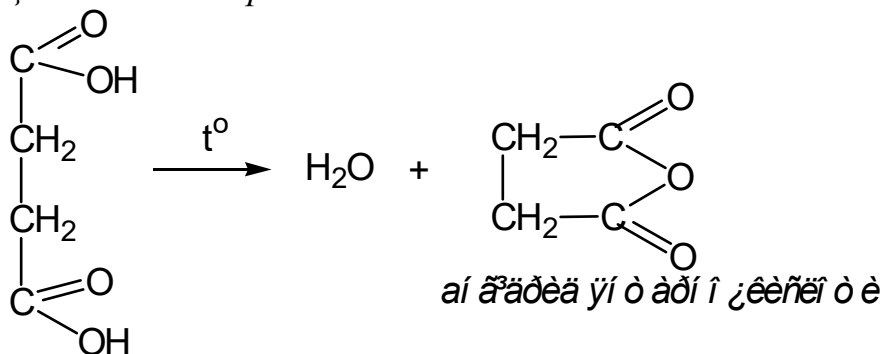


IV. Реакції, які протікають при нагріванні

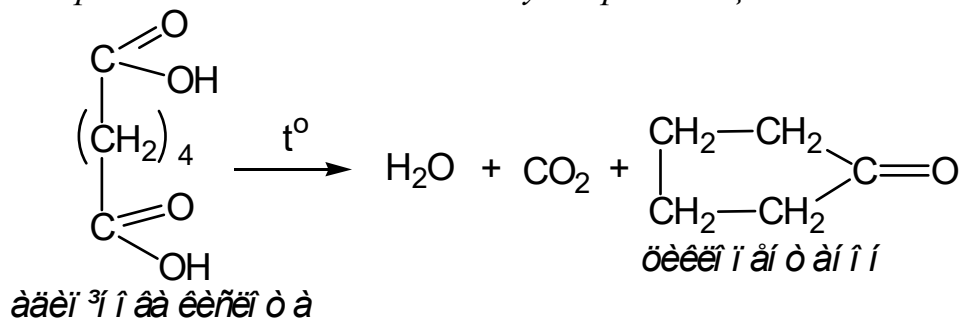
1. Щавлева і маленова кислоти при нагріванні вступають в реакцію декарбосилування з утворенням монокарбовоних кислот:



2. При нагріванні янтарної и глутарової кислот, у яких взаємний вплив карбовосильних груп є слабкішим, декарбосилування не відбувається, а відбувається процес внутрішньомолекулярної дегідратації з утворенням циклічних ангідридів:



3. При нагріванні адипінова кислота вступає в реакції дегідратації та декарбосилування одночасно з утворенням циклічного кетону:



ЛЕКЦІЯ 10: ЖИРИ (ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНИ, ТРИАЦИЛГЛІЦЕРОЛИ, ТРИГЛІЦЕРИДИ)

- 1. Жири: загальна характеристика класу, номенклатура.*
- 2. Хімічні властивості жирів.*
- 3. Біологічна роль та застосування жирів*

1. Жири: загальна характеристика класу, номенклатура

Жири – складні ефіри гліцерину та вищих одноатомних карбонових кислот.

Якщо жирними кислотами естерифіковані всі три гідроксильні групи гліцерину, то такі сполуки називають тригліцеридами (триацилгліцероли), якщо дві – дигліцеридами (диацилгліцероли), якщо одна – моноацилгліцеридами (моноацилгліцероли).



Жири є цінними продуктами харчування. Вони бувають *рослинного і тваринного походження* (рис. 13). У рослинах жир зосереджений в насінні та плодах. Ми споживаємо його у вигляді готових жирів (бобовий, кокосовий, кукурудзяний, соняшниковий) або з плодами горіхів, гарбуза тощо. Тваринні жири – у вигляді сала (свине, баранячий або яловичий чи жир домашньої птиці).



Рис. 13. Продукти, які містять жири рослинного і тваринного походження

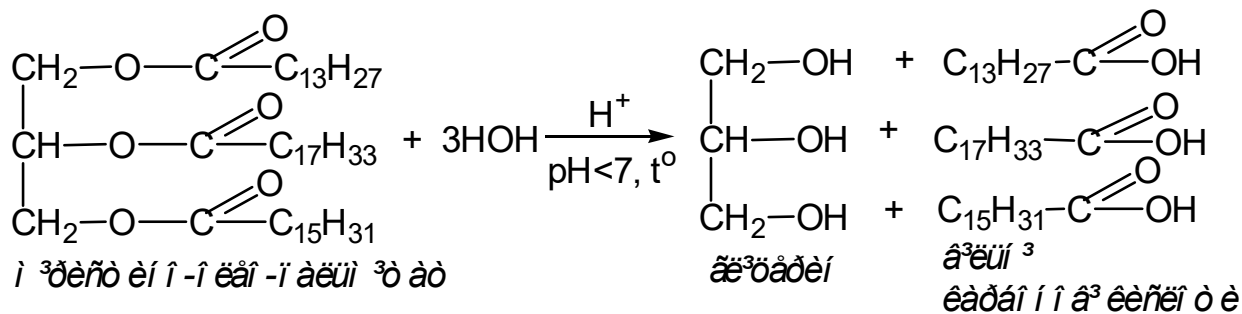
Жири рослинного походження, в основному, є рідкими і утворені ненасиченими карбоновими кислотами (олеїнова, лінолева, ліноленова), а тваринного походження – тверді за консистенцією і мають в своєму складі насичені карбонові кислоти (міристинова, пальмітинова, стеаринова та ін.).

Жири застосовуються в харчовій промисловості, косметології, медицині, а також для отримання гліцерину та вищих карбонових кислот.

Розрізняють тригліцериди *прості і змішані*. *Прості* містять залишки однакових ($R_1 = R_2 = R_3$), *змішані* – різних кислот. Природні жири в більшості представлені змішаними тригліцеридами.

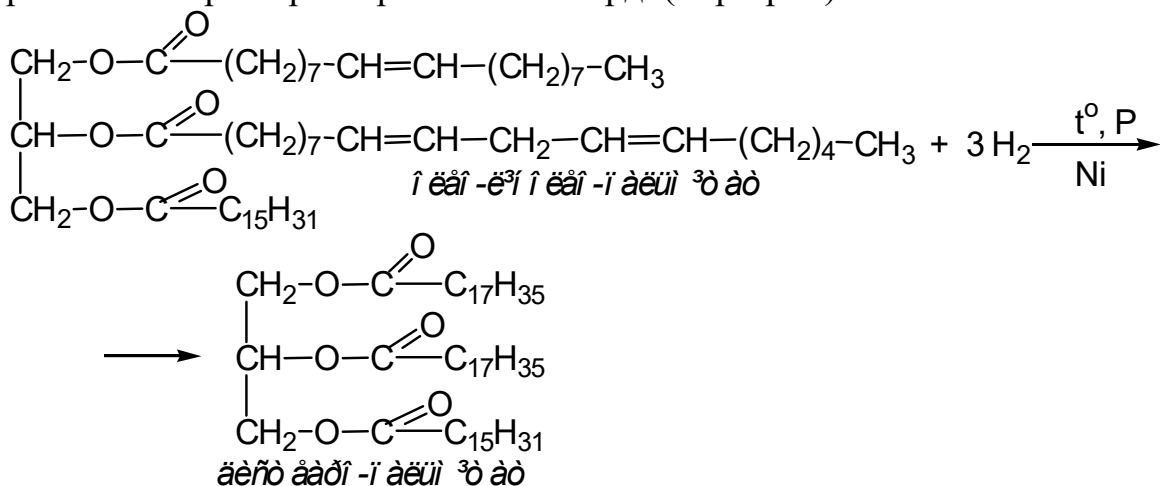
Номенклатура жирів

Назву жирів утворюють із кореня назв жирних кислот, що входять до їх складу + суфікс «-ат» (що вказує на їх хімічну природу – це складні ефіри). Наприклад:



II. Властивості по ненасиченим вуглеводневим радикалам

1. Гідрування (гідрогенізація) – процес приєднання атомів Гідрогену до залишків ненасичених кислот, що входять до складу жиру. При цьому залишки ненасичених кислот переходять у залишки насичених, і рідкі рослинні жири перетворюються в тверді (маргарин).



Транс-жири містяться у м'ясі та молочних продуктах. Утворюються транс-жири під час дезодорації та гідрогенізації рослинних олій. Штучно створені транс-жири використовують у харчовій промисловості для збільшення терміну придатності, покращення зовнішнього вигляду і смаку продукції.

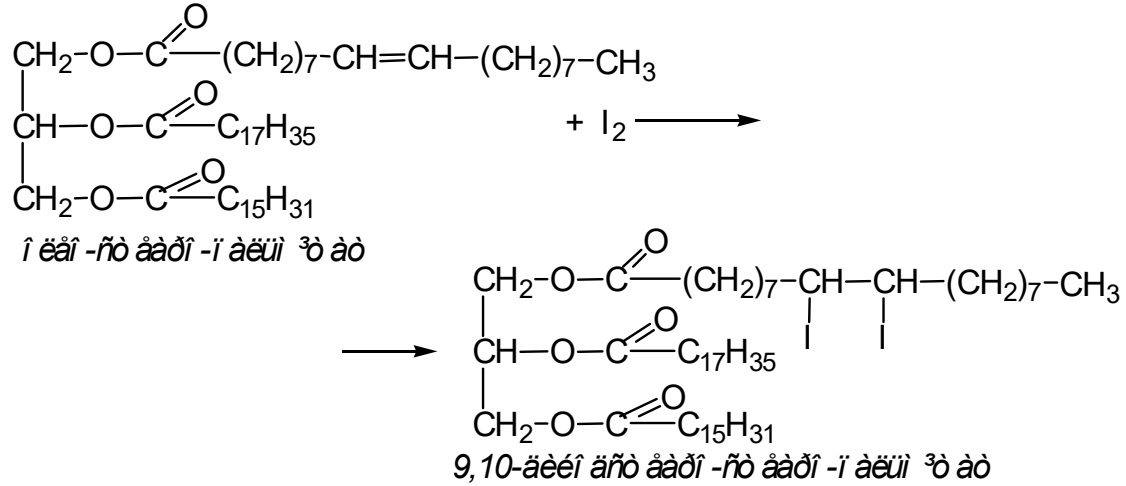
Транс-жири призводять до збільшення концентрації ліпопротеїнів низької і наднизької густини, збільшуючи тим самим ризик захворювань серця та судин, ендокринної системи, розвиток злоякісних пухлин (канцерогенний ефект).

2. Приєднання галогенів

Реакції приєднання галогенів за місцем розриву подвійних зв'язків в залишках ненасичених карбонових кислот в складі жиру мають велике аналітичне значення. Якщо в ході взаємодії жиру з бромної водою (жовте забарвлення), відбувається її знебарвлення, то це свідчить про наявність

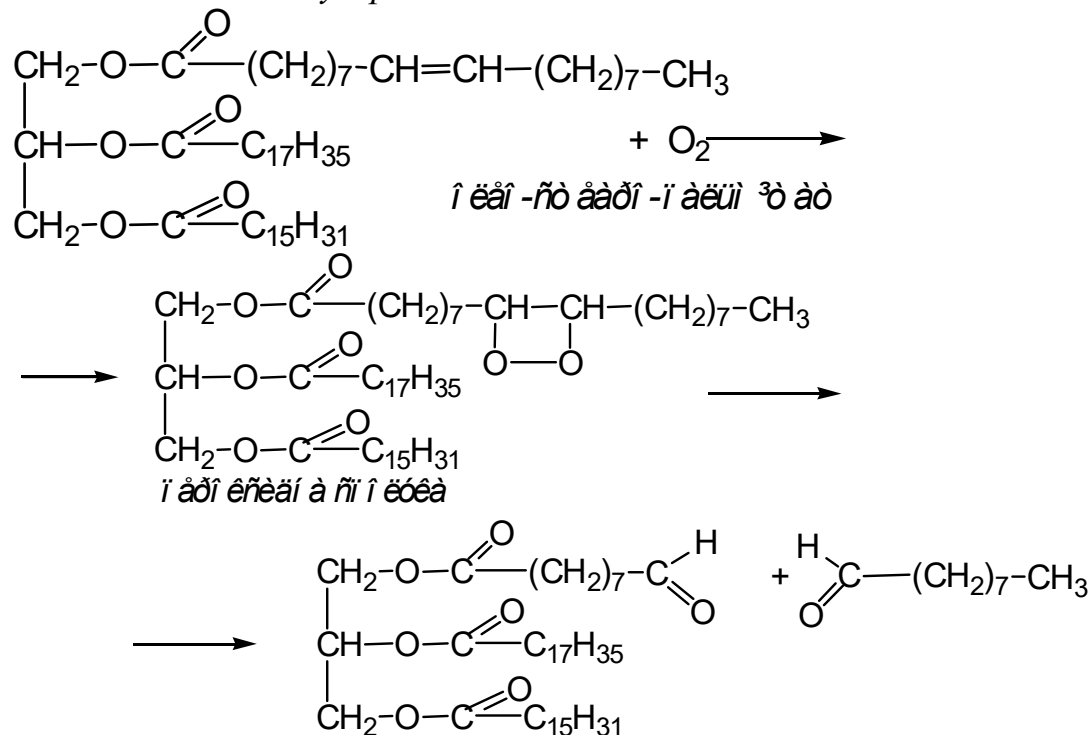
ненасичених жирних кислот в досліджуваному жири (проба на ненасиченість жиру).

Кількісною характеристикою ступеню ненасиченості жирів слугує йодне число, яке показує скільки г йоду може приєднатися по подвійним зв'язкам до 100 г жиру.

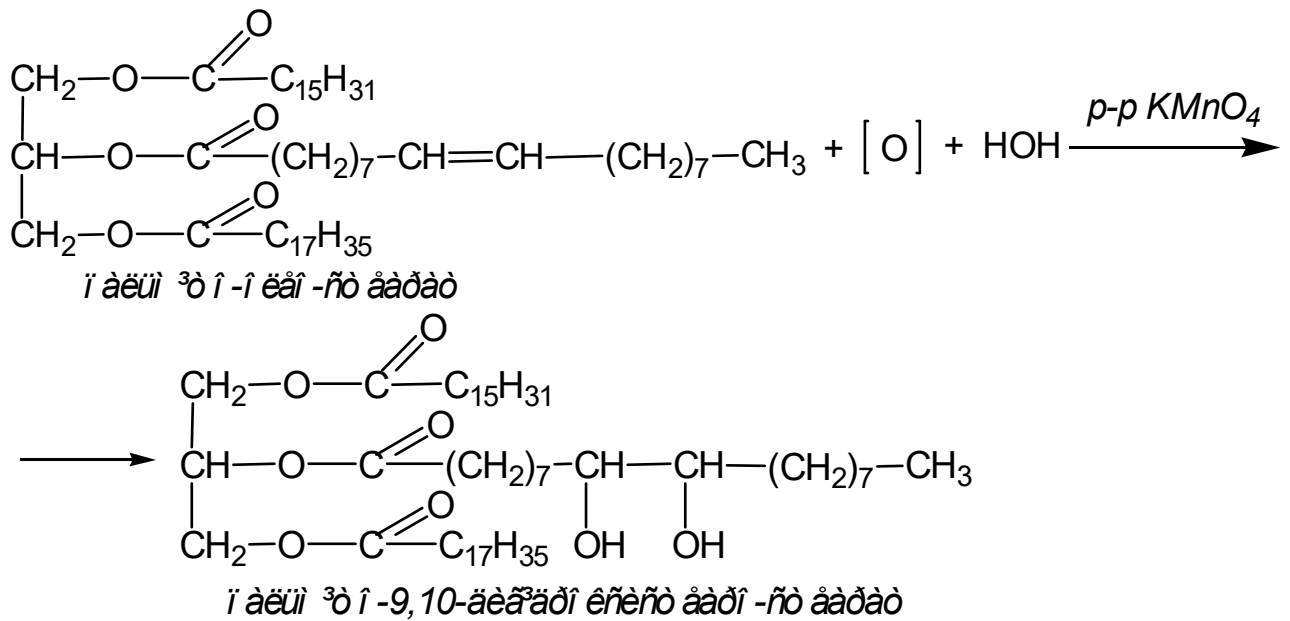


3. При контакті з повітрям відбувається прогоркання жирів, в основі якого лежить окиснення по подвійним зв'язкам (утворюються альдегіди і кислоти з коротким ланцюгом) і гідроліз при дії мікроорганізмів.

А. Окиснення молекулярним киснем



Б. Окиснення атомарним Оксигеном в присутності води



3. Біологічна роль та застосування жирів

Роль жирів:

- ✓ захищають внутрішні органи від ушкоджень і мікротравм
- ✓ служать основним джерелом енергії
- ✓ оберігають організм від впливу різких перепадів температури
- ✓ допомагають засвоюватися вітамінам та мікроелементам, надходять в організм з продуктами харчування
- ✓ без достатньої кількості жирів неможливе здійснення репродуктивної функції

Жири застосовуються в наступних сферах промисловості:

- ✓ Фармацевтика

З деяких жирів роблять лікарські препарати. Риб'ячий жир дуже корисний для організму людини, так само як і жир печінки тріски.

- ✓ Харчова промисловість

Сьогодні важко уявити своє життя без смачних різноманітних масел, масла, кремів, солодоців та іншого.

- ✓ У косметичній промисловості
- ✓ У миловарінні
- ✓ Для виготовлення мастильних матеріалів

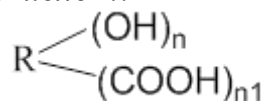
ЛЕКЦІЯ 11: ГІДРОКСИКИСЛОТИ (ОКСИКИСЛОТИ, СПИРТОКИСЛОТИ)

- 1. Гідроксикислоти; загальна характеристика класу, номенклатура.*
- 2. Фізичні властивості. Оптична активність гідроксикислот і оптична ізомерія.*
- 3. Хімічні властивості гідроксикислот.*
- 4. Застосування та біологічна роль деяких гідроксикислот*

1. Гідроксикислоти: загальна характеристика класу, номенклатура

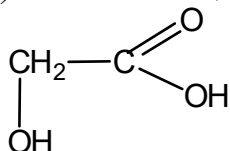
Гідроксикислоти – це органічні сполуки, які містять в своєму складі дві різні функціональні групи: одну або декілька гідроксильних, спиртових груп (–ОН) та одну або декілька кислотних карбоксильних груп (–COOH).

Загальна формула гідроксикислот:

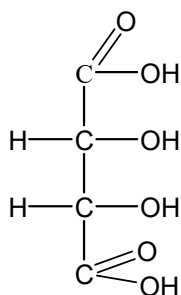


Кількість карбоксильних груп визначає *основність* оксикислот, а кількість гідроксильних груп, в тому числі і гідроксил карбоксильної групи, визначає *атомність* оксикислот.

Наприклад: оксиоцтова (гліколева) кислота – одноосновна, двохатомна.

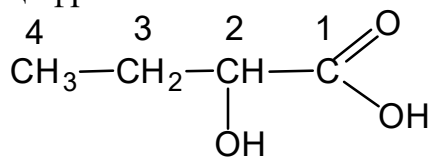


диоксиянтарна (винна) кислота – двохосновна, чотирьохатомна.



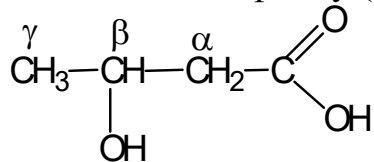
Номенклатура гідроксикислот

За правилами міжнародної номенклатури (IUPAC) головною групою у гідроксикислот є кислотна (карбоксильна) група. Тому за основу назви гідроксикислот беруть назву кислоти, а положення гідроксигруп вказують цифрами.



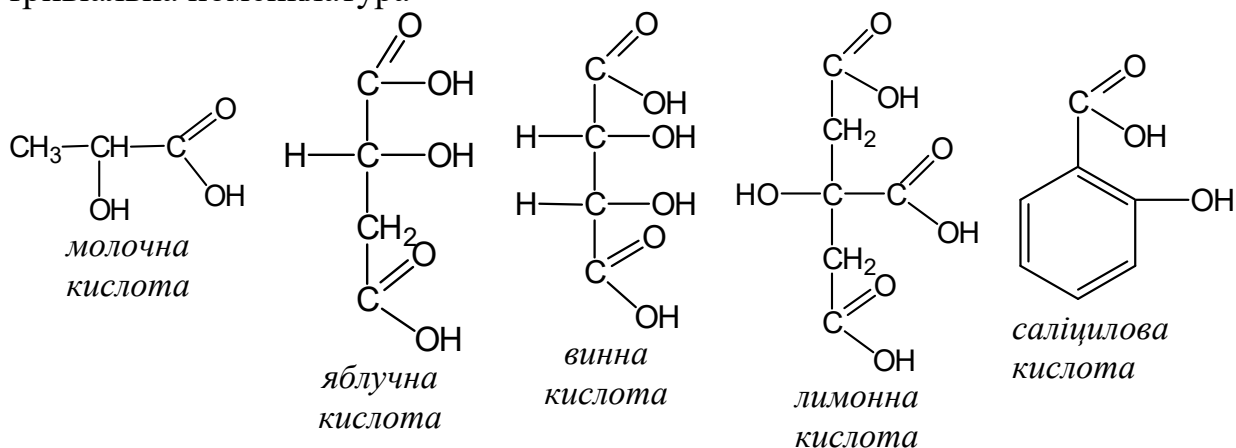
2-гідроксибутанова кислота
(або α -оксимасляна кислота)

В літературі часто використовуються тривіальні назви кислот. В цьому випадку місцеположення гідроксильних груп вказують літерами латинського алфавіту (α -, β -, γ - і т.д.).



3-гідроксибутанова кислота
(або β -оксимасляна кислота)

Серед цього класу органічних сполук широко використовується тривіальна номенклатура



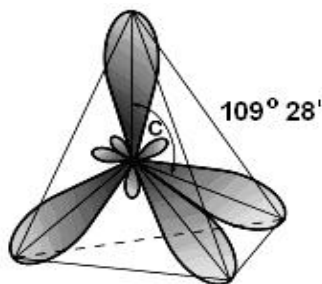
2. Фізичні властивості. Оптична активність гідроксикислот і оптична ізомерія

Фізичні властивості гідроксикислот

Гідроксикислоти є рідкими або кристалічними речовинами без кольору, розчинними у воді, мають кислий смак. Характерною властивістю більшості гідроксикислот є їх оптична активність.

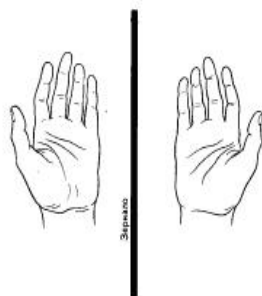
Поняття про оптичну активність та оптичну ізомерію

Під оптичною активністю речовини розуміють її властивість відхиляти площину поляризованого променя світла вправо або вліво на певний кут. Явище оптичної активності було відкрито в 1815 році фізиком Ж.Б. Біо (Франція). Перша стереохімічна теорія, що пояснює причини оптичної активності речовин, була створена в 1874 році одночасно двома вченими – голандським хіміком Я.Х. Вант-Гоффом і французом Ж. Ле Бель. Основою цієї теорії є уявлення про тетраедричну модель атома Карбону, тобто всі його чотири валентності лежать не в одній площині, а направлені до кутів тетраедра.

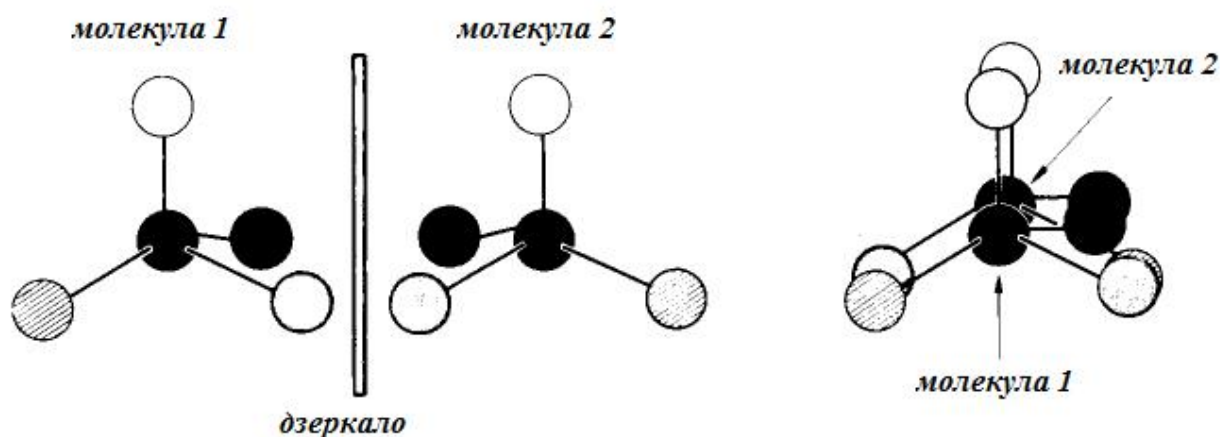


Як було встановлено, частіше за все оптична активність обумовлена наявністю в молекулі асиметричного атома Карбону, тобто С-атому, всі валентності якого, направлені до кутів тетраедру, заповнені різними

атомами або групами атомів (радикалами або замісниками). Асиметричні С- атоми позначають *. Явище оптичної активності пов'язане з наявністю оптичних ізомерів – речовин, які мають однаковий порядок зв'язків атомів в молекулі, але різне їх просторове розташування. Оптичні ізомери за просторовою будовою представляють собою як дзеркальні відображення один одного, тобто дзеркальні антиподи або енантіомери. Енантіомери відносяться один до одного як права і ліва рука.

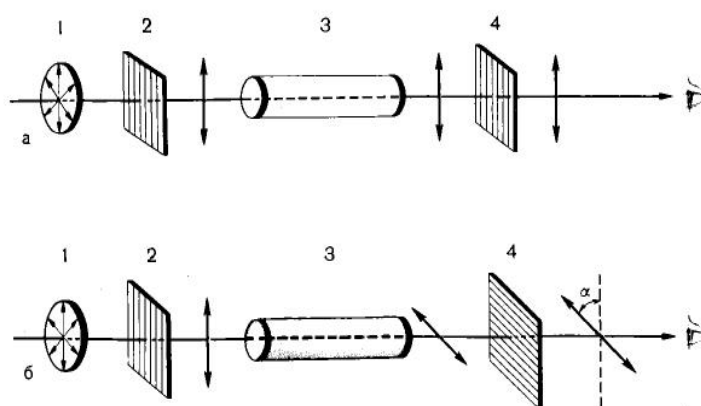


Всі константи енантіомерів, крім питомого обертання однакові.



Оптична активність – здатність речовин обертати площину поляризації світла, а сполуки, які мають цю властивість, називаються оптично активними сполуками.

Поляризоване світло отримують пропусканням звичайного світла через призму Ніколя. В поляризованому промені світла електромагнітні коливання здійснюються в одній площині. При проходженні такого світла через оптично активну сполуку, відбувається поворот площини поляризації на певний кут.



1- електромагнітні коливання, 2 – призма Ніколя, 3 – оптично активна речовина, 4 – поляризатор, α – кут обертання.

Цей кут обертання площини поляризації можна виявити за допомогою приладу поляриметра (рис. 14).

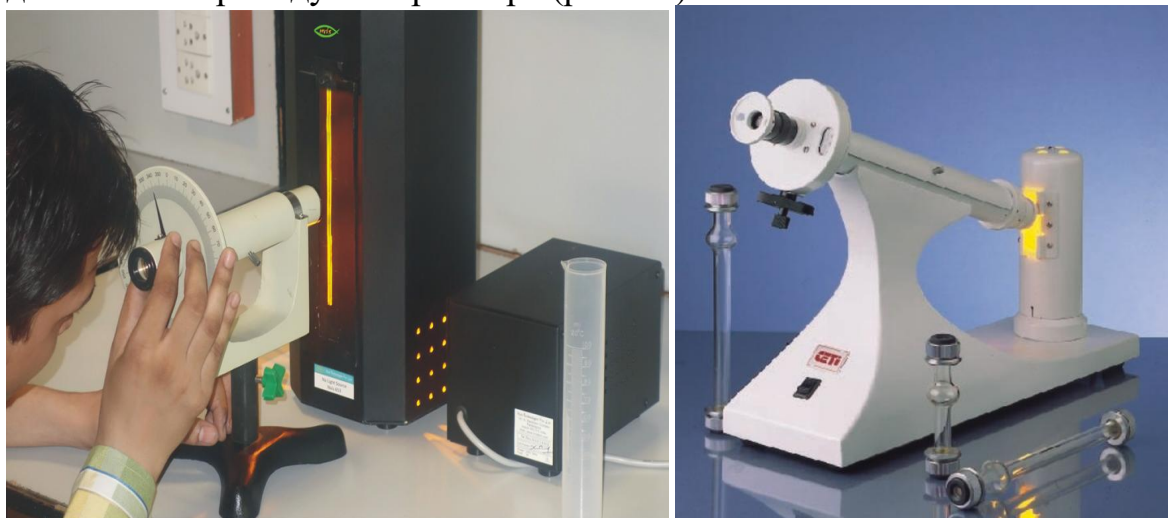
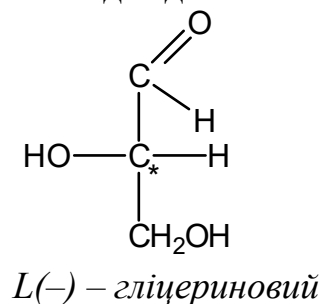
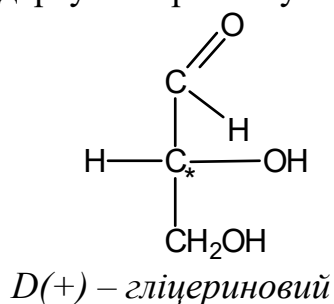


Рис. 14. Поляриметр

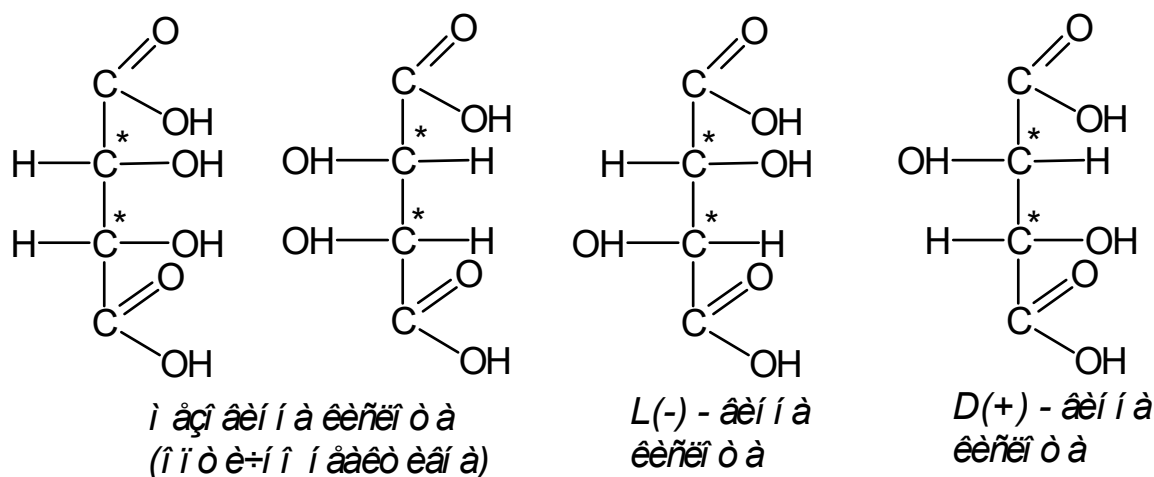
Загальноприйнятий в теперішній час умовний спосіб позначення був вперше запропонований Е. Фішером (1891 р.), потім дещо видозмінений М.О. Розановим (1906 р.) і детально обговорений Хадсоном (1949 р.). В якості стандарту використовується гліцеринний альдегід:



Суміш (+) та (-) форм (а в більшості випадків це суміш D- і L – форм) у співвідношенні 1:1 називають рацемат або рацемічна суміш. Вона оптично неактивна (\pm). Якщо в органічній сполуці декілька асиметричних С-атомів, кількість оптичних ізомерів визначають за формулою:

$$N = 2^n$$

де N – кількість оптичних ізомерів;
n – кількість асиметричних С-атомів.



Значення оптичної ізомерії

Кожна оптично активна сполука при дослідженні в певних умовах обертає площину поляризації на певний кут, величина якого є постійною і характерною для даної сполуки, тобто такою ж константою, як температура плавлення, температура кипіння сполуки, густина і т.д. Константа, що характеризує оптичну активність речовини, називається *питомим обертанням*. Таким чином, визначаючи питоме обертання, можна встановити справжність речовини.

Оптична ізомерія має дуже важливе біологічне значення. Ферменти, що каталізують біохімічні реакції в живих організмах, мають оптичну специфічність, тобто вони діють тільки на певні оптичні ізомери (наприклад на D-моносахариди, на L-амінокислоти і т.д.). На оптичні антиподи цих речовин ферменти не діють, тобто не залучають їх до метаболізму. Накопичуючись у тканинах, такі ізомери можуть визивати патологічні процеси. Це необхідно враховувати при використанні різних біологічно активних добавок, які у більшості випадків представляють собою рацемати.

3. Хімічні властивості гіроксикислот

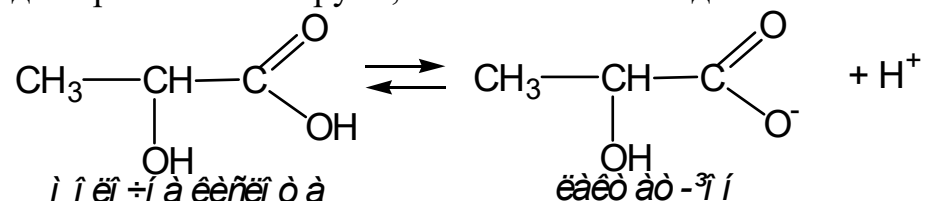
Хімічні властивості

Хімічні властивості гідроксикислот обумовлені наявністю в їх структурі спиртових (–ОН) і кислотних (–COОН) груп. В реакціях ці функціональні групи можуть реагувати незалежно одна від одної, обумовлюючи спиртові та кислотні властивості гідроксикислот відповідно. В деяких реакціях ці групи взаємодіють одна з іншою, або впливають одна на одну, що обумовлює їх специфічні властивості.

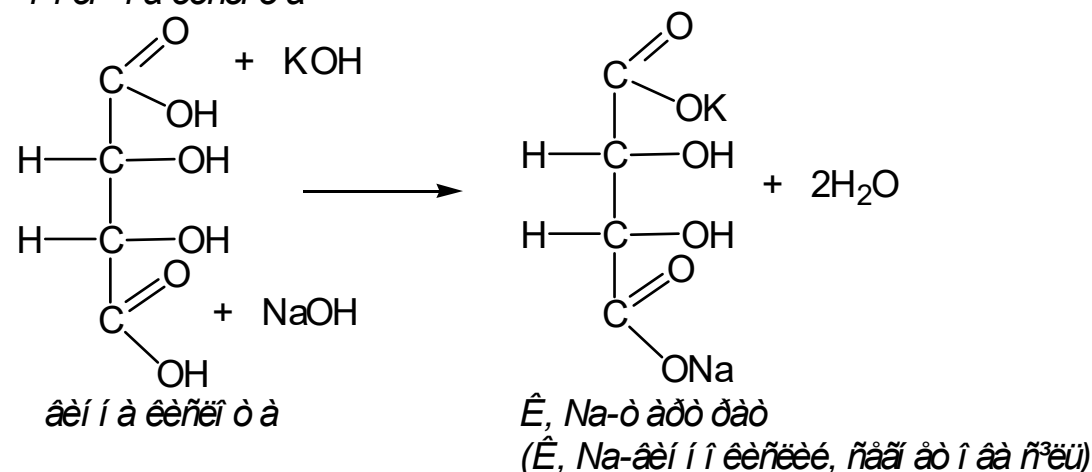
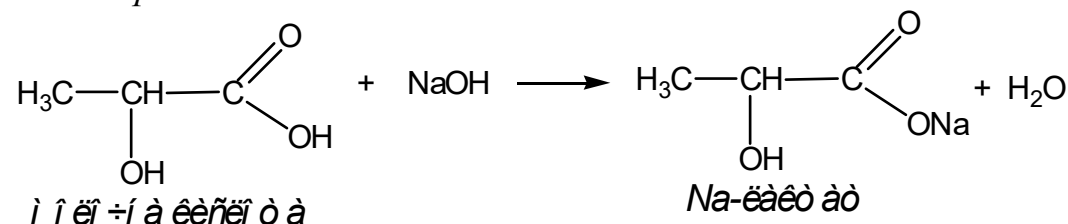
I. Кислотні властивості гідроксикислот

1. Дисоціація гідроксикислот

Всі гідроксикислоти є більш сильними кислотами порівняно з відповідними карбоновими, тобто гідроксильна група посилює дисоціацію кислотної карбоксильної групи. Чим ближче спиртовий радикал знаходиться до карбоксильної групи, тим сильнішою є дана кислота.

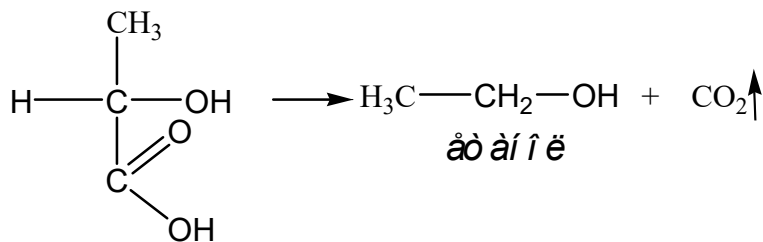


2. Утворення солей



Сегнетова сіль використовується в радіотехніці як діелектрик та в приготуванні реактиву Фелінга.

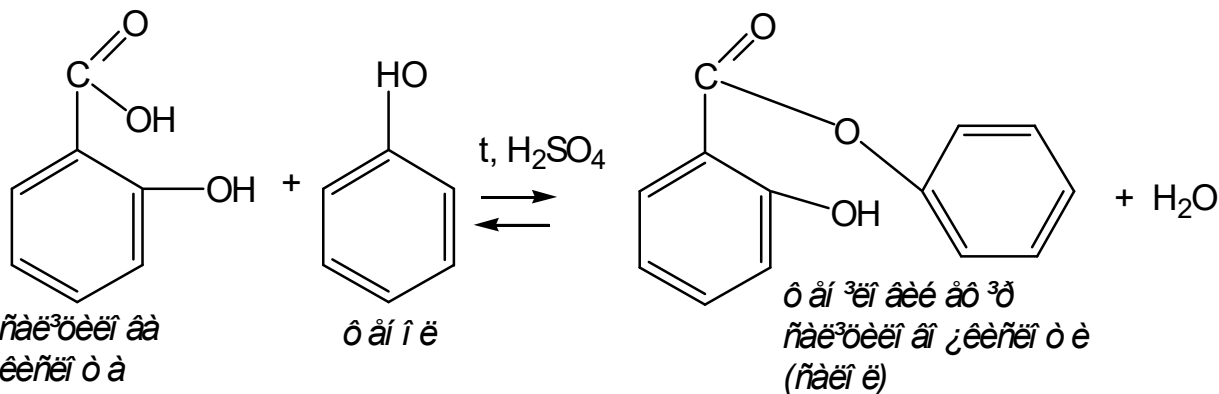
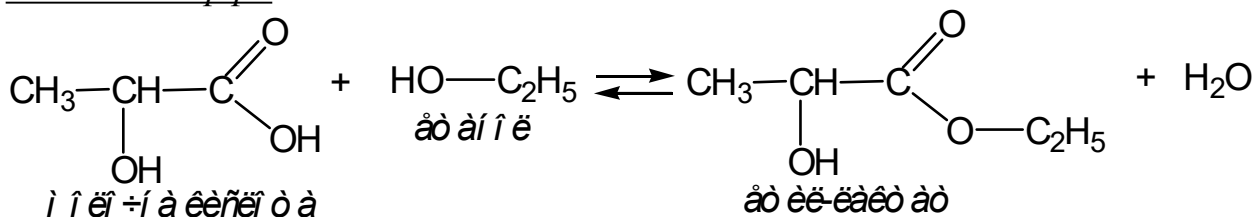
3. Реакція декарбосилування



ì î ëî ÷í à èèñëî ò à

4. Одержання функціональних похідних по карбоксилу

A. Складні ефіри

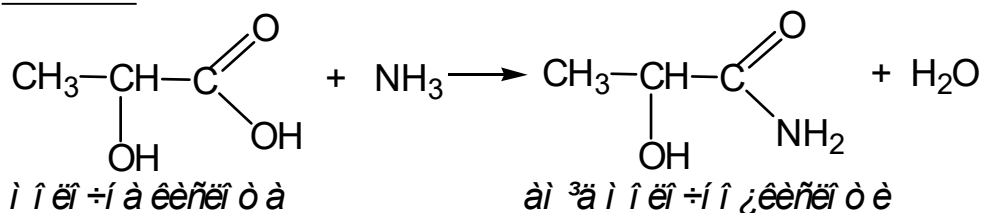


У медичній і ветеринарній практиці салол використовується як в'яжучий та антисептичний засіб при ентеритах, колітах та інших захворюваннях шлунково-кишкового тракту (рис. 15).

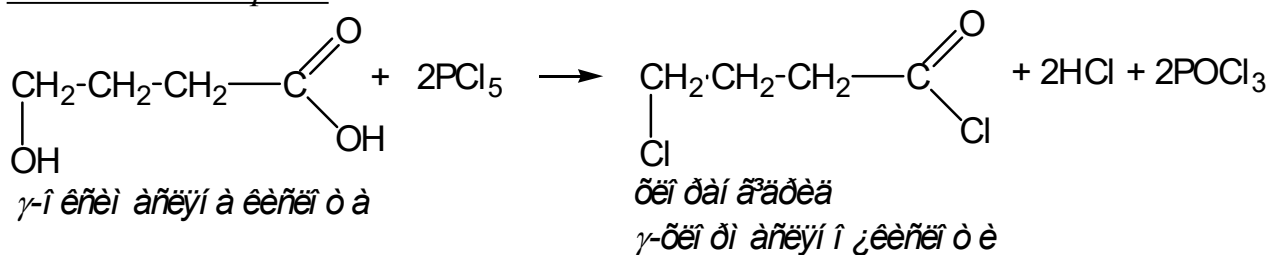


Рис. 15. Застосування салолу

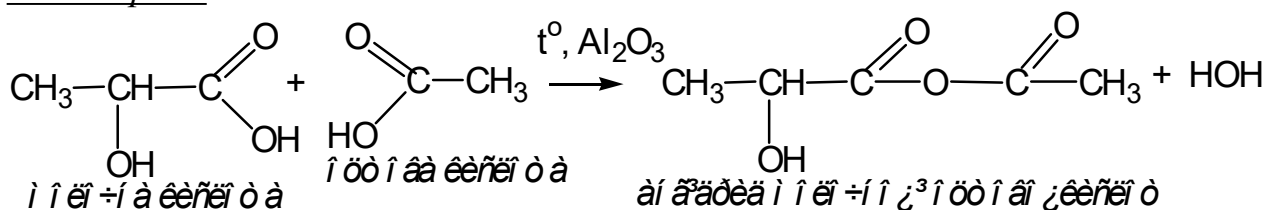
Б. Амідн



В. Галогенангідриди

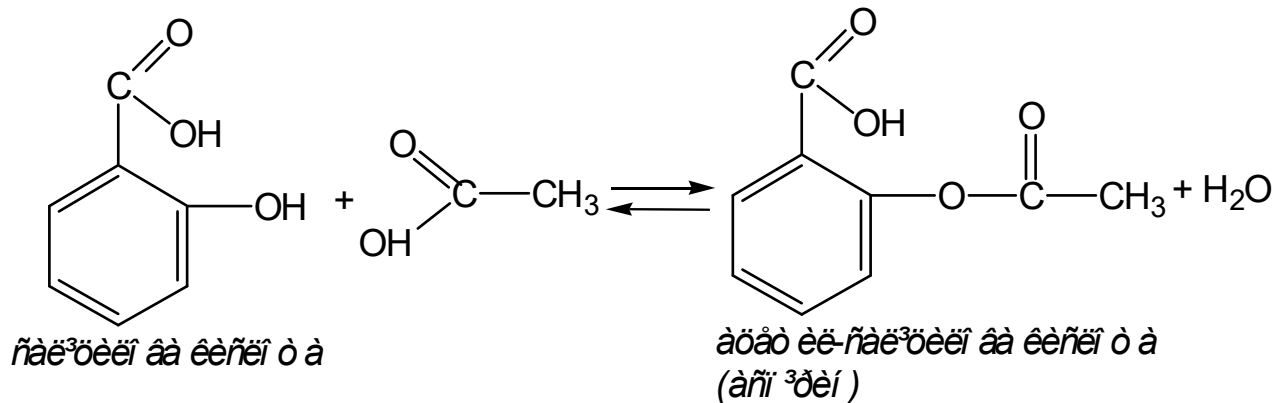
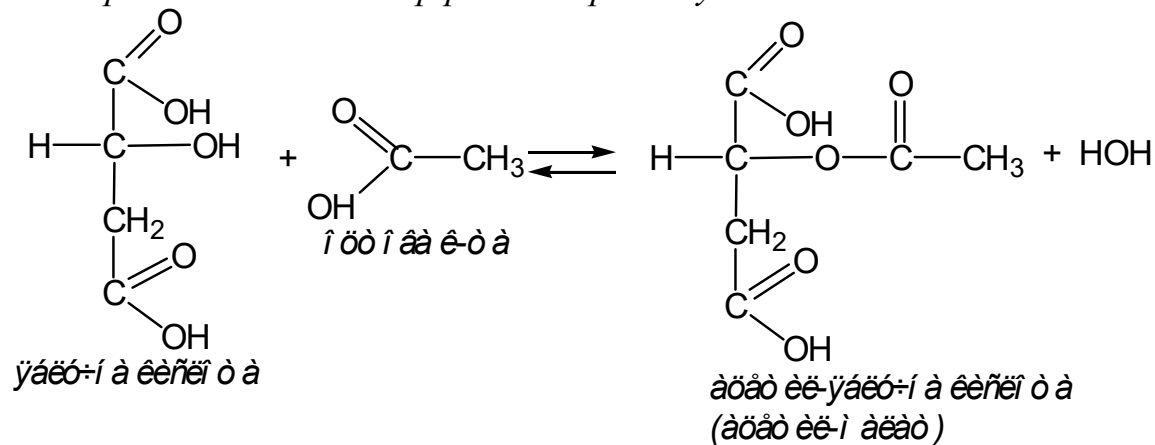


Г. Ангідриди



II. Спиртові властивості оксикислот

1. Одержання складних ефірів по гідроксилу

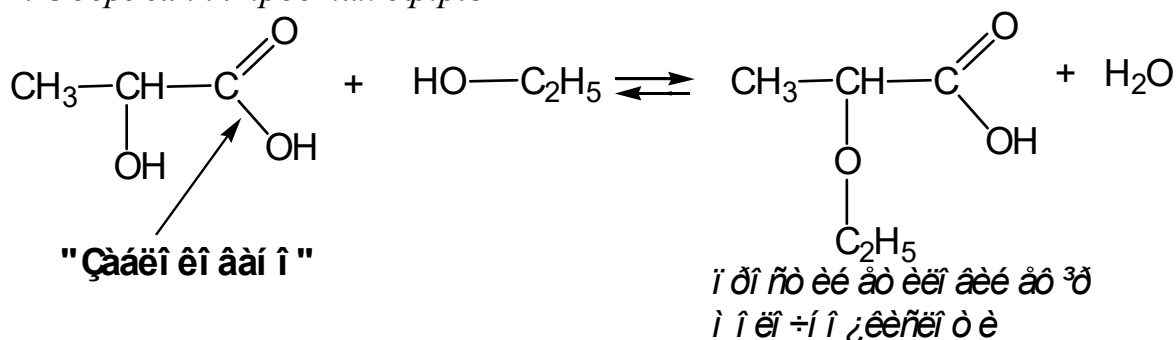


Аспірин широко використовується як знеболювальний, жарознижувальний та протизапальний засіб (рис.16).

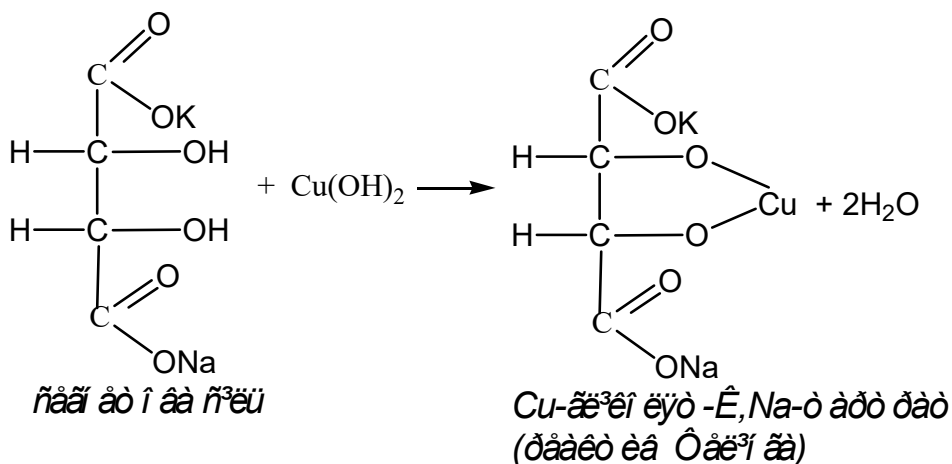
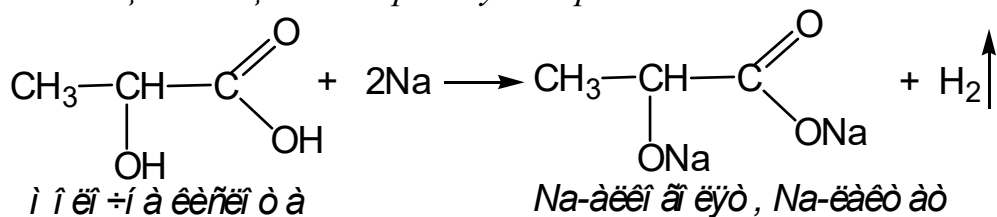


Рис. 16. Застосування аспірину

2. Одержання простих ефірів



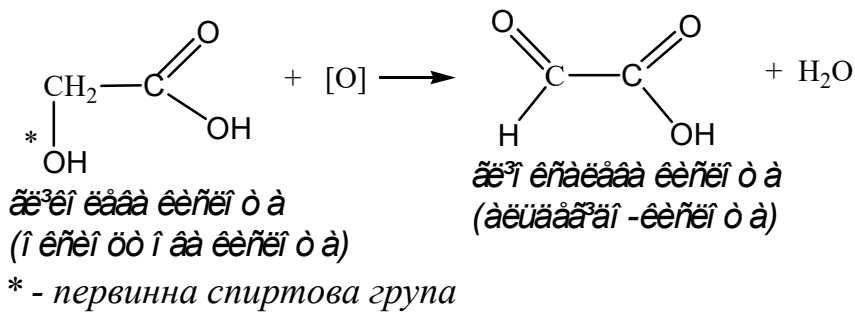
3. Реакції заміщення Гідрогену в гідроксилі на метал



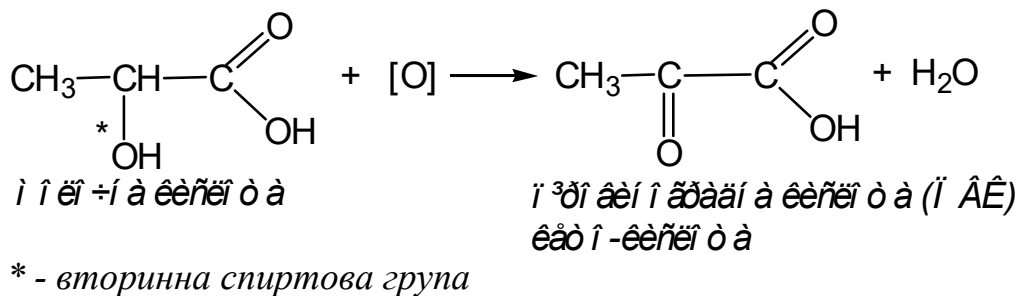
4. Реакції окиснення по спиртовій групі

(при окисненні гідроксикислот первинні гідроксильні (спиртові) групи окиснюються до альдегідної групи, вторинні – до кетонної, третинні за відсутності «жорстких» умов не окиснюються)

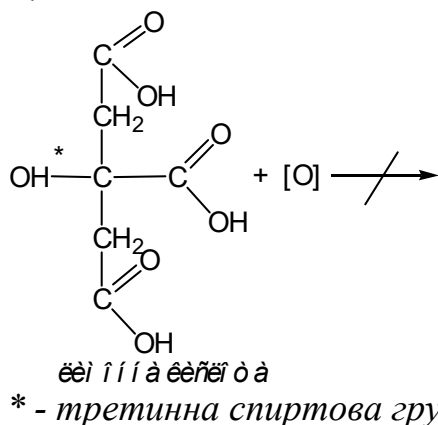
А.



Б.



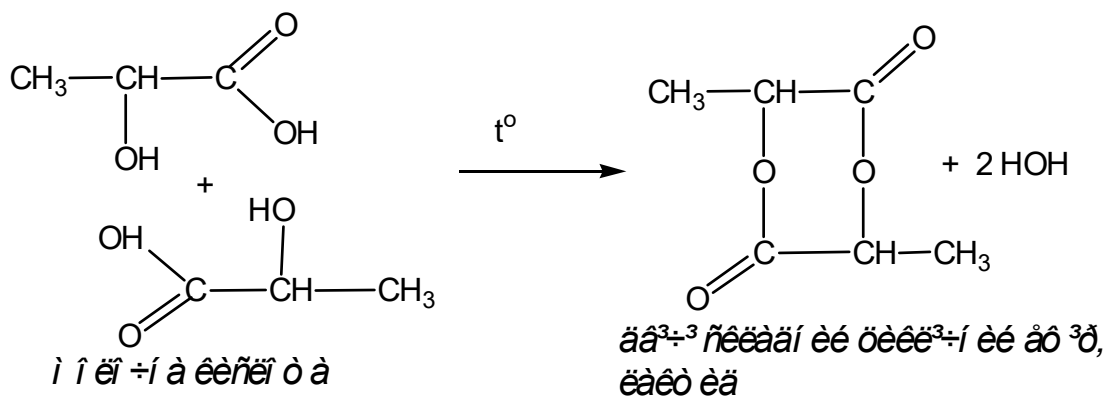
В.



III. Специфічні властивості гідроксикислот

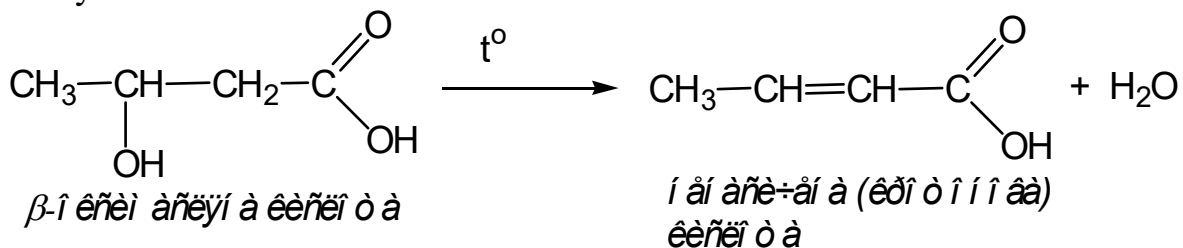
Гідроксикислоти легко вступають в реакцію дегідратації, яка перебігає по-різному в залежності від взаємного розташування спиртової та кислотної груп.

1. У α-оксикислот ця реакція йде по міжмолекулярній механізмі за участю двох молекул:

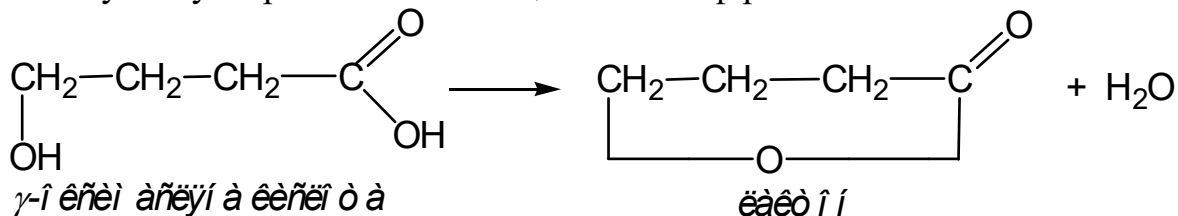


Лактиди містять в своєму складі стійке шестичленне кільце. Ця реакція в межах однієї молекули неможлива через утворення напруженого і дуже нестійкого тричленного циклу.

2. β -Оксикислоти втрачають молекулу води дуже легко (при нагріванні) наступним чином:



3. γ -Оксикислоти здатні вступати в реакцію дегідратації в межах однієї молекули з утворенням стійких циклічних ефірів-лактонов:



Лактони утворюються дуже легко, часто навіть при стоянній водних розчинів оксикислот при кімнатній температурі. Така легкість пов'язана з утворенням стійкого ненапруженого відповідно до теорії А. Байера п'ятичленного кільця.

4. Застосування та біологічна роль деяких гідроксикислот

✓ Лимонна кислота



Вперше лимонна кислота була виділена в 1784 році із соку недозрілих лимонів шведським аптекарем Карлом Шееле.

У живих організмах є проміжним продуктом обміну речовин; проміжний продукт цикл Кребса.

Використовується як смакова добавка, регулятор кислотності і консервант у харчовій промисловості та для виробництва напоїв. У медицині застосовується для виготовлення косметичних засобів.

Солі лимонної кислоти називаються *цитрати*.

✓ Яблучна кислота



У природі зустрічається L-ізомер (солі – *малати*).

У живих організмах є проміжним продуктом обміну речовин.

Застосовується у харчовій промисловості, а також при виготовленні вина, лимонадів, лікарських препаратів.

✓ Винна кислота



Солі – *тартрати*.

Широко застосовується у харчовій промисловості, косметології, при виробництві вина, лікарських засобів.

✓ Саліцилова кислота

Вміст саліцилатів в продуктах



Вперше виділили з кори верби та листя мирту.

Солі – саліцилати.

Широко застосовується у медицині.

ЛЕКЦІЯ 12: ПРОСТІ ВУГЛЕВОДИ. МОНОСАХАРИДИ

1. Моносахариди: визначення, загальна характеристика, класифікація.
2. Ізомерія моносахаридів: стереоізомери (L-, D-, α -, β - форми), оптичні ізомери (+, -).
3. Фізичні та хімічні властивості моносахаридів.

1. Моносахариди: визначення, загальна характеристика, класифікація

Функції вуглеводів

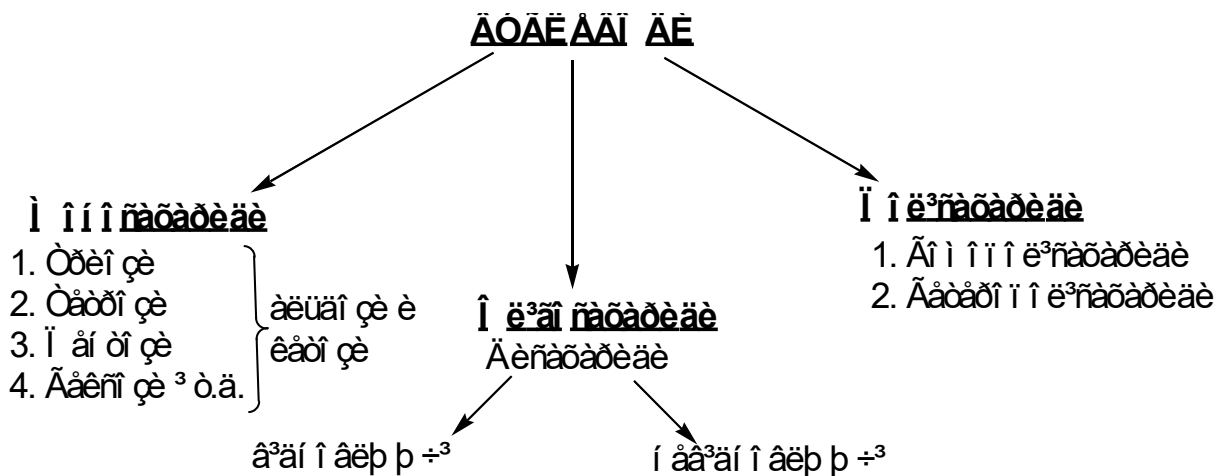
1. *Енергетична* (при окисненні 1 г вуглеводів виділяється $\approx 16,9$ кДж енергії).
2. *Структурна* (в комплексі з білками та ліпідами вони входять до складу біомембран всіх клітин).
3. *Захисна* (кислі гетерополісахариди виконують роль біологічного змащувального матеріалу, вистилаючи поверхні суглобів, слизової травних шляхів, носу, бронхів, трахеї та ін.).

4. Входять до складу НК і коферментів.
5. Утворюють змішані біополімери (глікопротеїни виконують роль маркерів у процесах розпізнавання молекулами і клітинами один одного, визначають антигенну специфічність, обумовлюють відмінності груп крові, виконують рецепторну, каталітичну та інші функції).

Загальна характеристика вуглеводів

До класу вуглеводів відносять органічні сполуки, які містять альдегідну або кетонну групу та декілька спиртових гідроксилів. Їх елементарний склад можна виразити загальною формулою $C_mH_{2n}O_n$.

Вуглеводи можна розділити на 3 основні групи залежно від кількості мономерів, з яких вони складаються та здатності до гідролізу: моносахариди, олігосахариди, полісахариди.

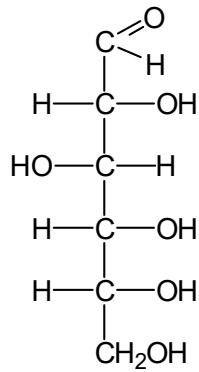


Моносахариди за кількістю атомів карбону поділяють на триози ($C_3H_6O_3$), тетрози ($C_4H_8O_4$), пентози ($C_5H_{10}O_5$), гексози ($C_6H_{12}O_6$), гептози ($C_7H_{14}O_7$) та октози ($C_8H_{16}O_8$).

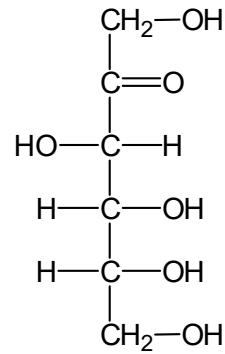
Моносахариди – це гетерофункціональні сполуки. В їх молекулах одночасно містяться карбонільна (альдегідна або кетонна), та декілька гідроксильних груп, тобто моносахариди представляють собою полігідроксиальдегіди та полігідроксикетони. Залежно від цього моносахариди поділяються на *альдозы* та *кетозы*.

Альдозы містять функціональну альдегідну групу $-HC=O$, тоді як *кетозы* мають *кетонну* групу $>C=O$. Назва моносахариду залежить від кількості атомів Карбону, які він містить, наприклад альдотриози, кетотриози, альдогексози, кетогексози і т.д.

Наприклад: глюкоза – це альдоза, а фруктоза – це кетоза.



глюкоза (альдоза)

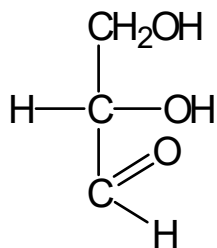


фруктоза (кетоза)

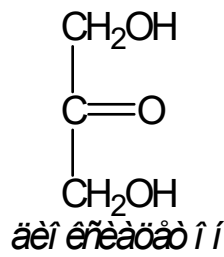
Якщо об'єднати дві останні ознаки класифікації, то глюкоза – це альдогексоза, а фруктоза – кетогексоза. Більшість моносахаридів, що зустрічаються в природі – це пентози та гексози.

Природні основні моносахариди організму тварин

Триози

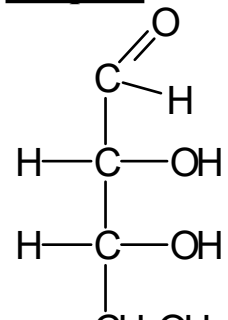


гліцеральдегід



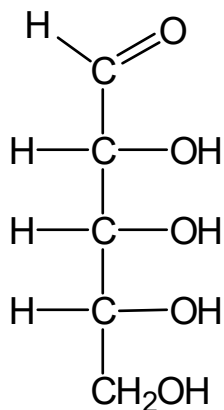
диоксиацетон

Тетроза

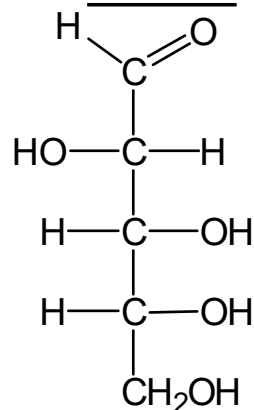


тетрозу

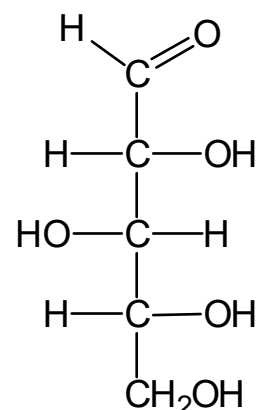
Пентози



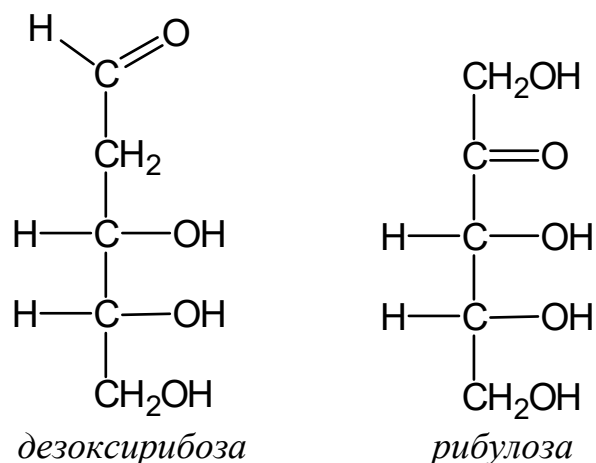
рибоза



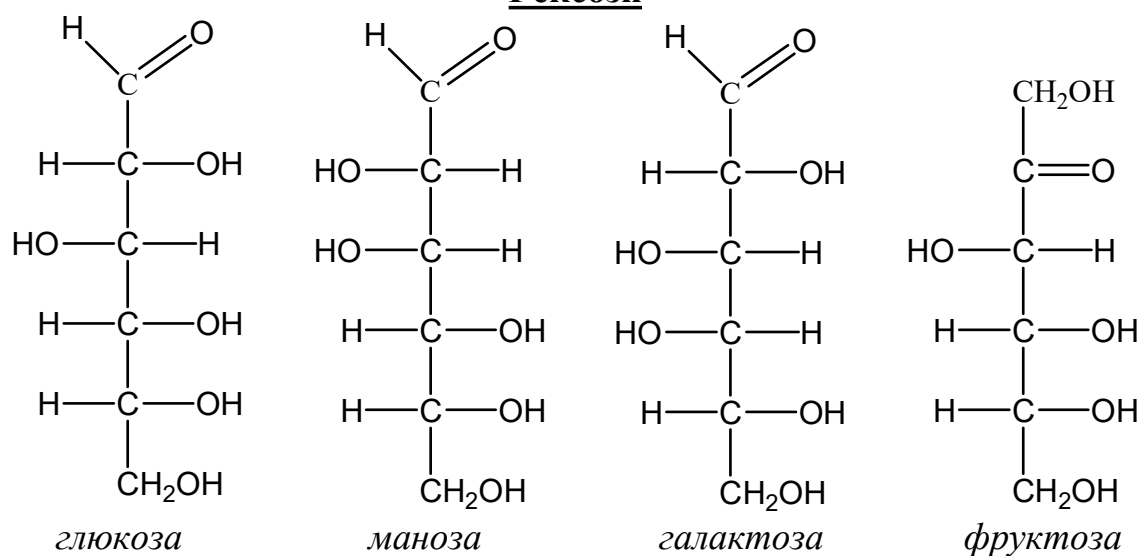
арабіноза



ксилоза

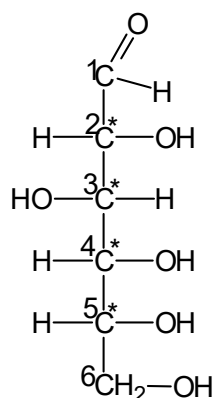


Гексози



Моносахариди зображують у вигляді проекційних формул Фішера, тобто у вигляді проекції тетраедричної моделі атомів Карбону на площину креслення. Вуглецевий ланцюг в них записується вертикально. У альдоз зверху розташовують альдегідну групу, у кетоз – сусідню з карбонільною первинноспиртову групу. Атом Гідрогену та гідроксильну групу при асиметричному атомі Карбону розміщують на горизонтальній прямій.

Асиметричний атом Карбону знаходиться на перехресті двох прямих і його позначають*. З груп, що розташовані зверху, починають нумерацію вуглецевого ланцюга:

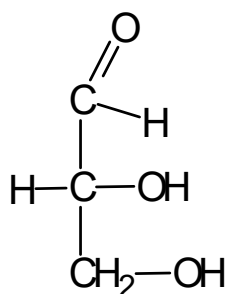


2. Ізомерія моносахаридів: стереоізомери (L-, D-, α-, β- форми), оптичні ізомери (+, -)

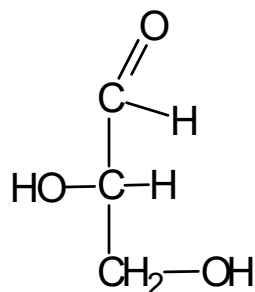
Ізомерія моносахаридів обумовлена: 1) наявністю альдегідної або кетонної групи; 2) наявністю асиметричних атомів Карбону; 3) існуванням таутомерії.

Моносахариди, як і інші сполуки з асиметричними атомами Карбону, існують у вигляді двох оптичних ізомерів – D- та L-форм.

Символ D означає, що гідроксильна група при відповідному асиметричному атомі Карбону в проекції Фішера розташовується праворуч від вертикальної лінії, а символ L, що гідроксильна група розташована зліва. Наприклад:



D-гліцериновий альдегід

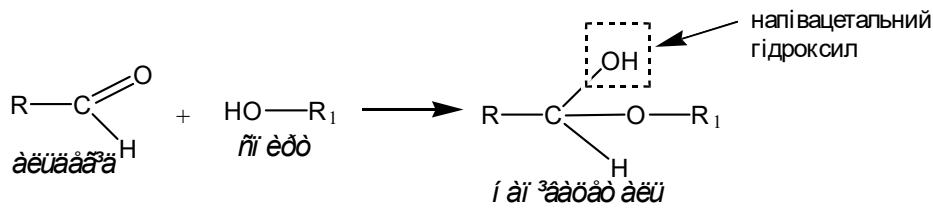


L-гліцериновий альдегід

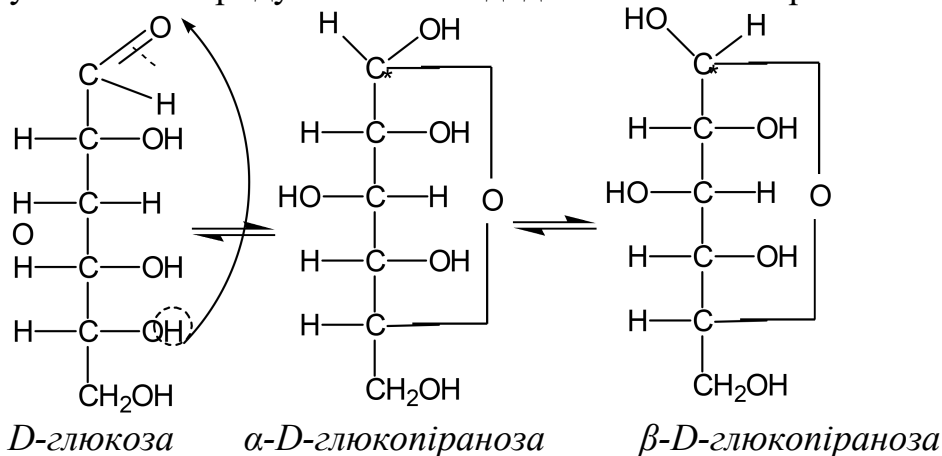
Природні моносахариди відносяться до D-ряду.

Глюкоза та інші моносахариди існують у вигляді циклічних напівацеталей, що утворюються в результаті внутрішньомолекулярної реакції відповідних функціональних груп.

Звичайні напівацеталі утворюються при взаємодії молекул двох сполук – альдегіду і спирту. В процесі реакції розривається подвійний зв'язок карбонільної групи, за місцем розриву до якої приєднуються атом Гідрогену гідроксилу і залишок спирту.



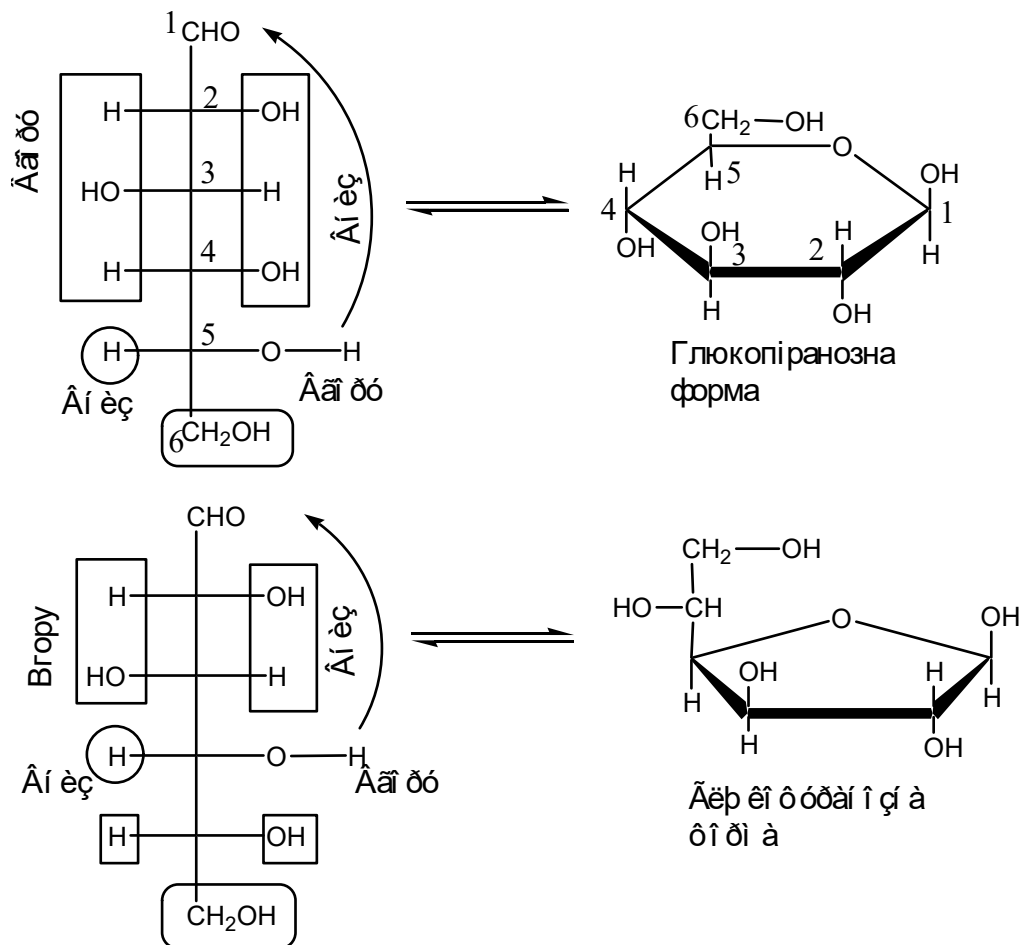
Атом Гідрогену гідроксильної групи приєднується до атому Оксигену альдегідної групи за рахунок розриву π -зв'язків. При цьому утворюється так званий напівацетальний або глікозидний гідроксил. Після перенесення атома Гідрогену від гідроксильної групи на альдегідну атом Оксигену з'єднується з атомом Карбону з утворенням циклу. В результаті циклізації в молекулі моносахариду з'являється додатковий асиметричний атом Карбону.



Таким чином, в формулах Фішера циклічна форма моносахаридів D ряду в α -аномері глікозидна гідроксильна група знаходиться праворуч, а в β -аномері зліва від вуглецевого ланцюга.

Моносахариди, що мають циклічну форму, зручно відображати перспективними формулами Хеурса. Вони представляють собою ідеалізовані п'яти і шестичленні цикли з атомом Оксигену в циклі, що дає можливість бачити взаємне розташування всіх замісників відносно площини кільця.

Для побудови формул Хеурса необхідно в першу чергу пронумерувати атоми Карбону моносахаридів у проекції Фішера і повернути молекулу направо так, щоб вуглецевий ланцюг прийняв горизонтальне положення.



3. Фізичні та хімічні властивості моносахаридів

Фізичні властивості

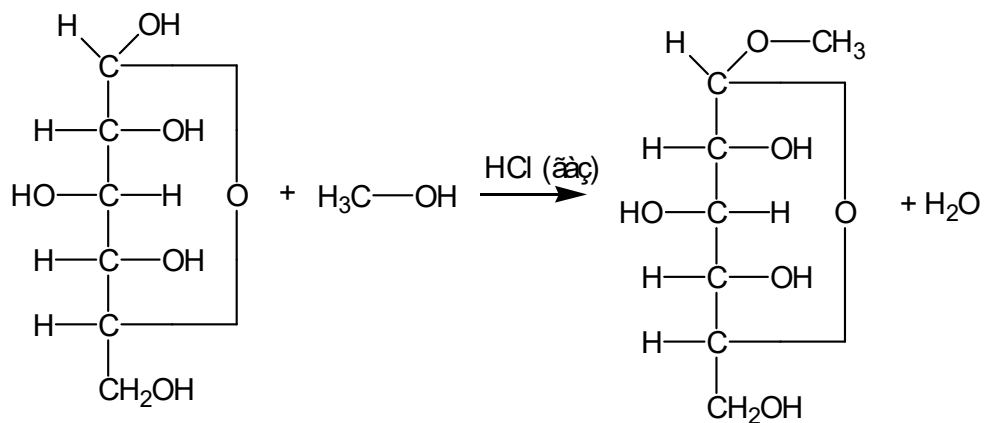
Моносахариди – тверді речовини, легко розчинні у воді, погано – в спирті і зовсім не розчинні в етері. Їх водні розчини мають нейтральну реакцію на лакмус. Більшість моносахаридів мають солодкий смак, проте менший, ніж буряковий цукор. Всі моносахариди оптично активні. Природні моносахариди – це D-моносахариди. Належність до D- або L-ряду визначається по положенню гідроксилу у передостаннього атому Карбону.

Хімічні властивості

I. Властивості напівацетальної гідроксильної групи

1. Утворення глікозидів

При дії метилового спирту в присутності газоподібного хлористого водню атом Гідрогену тільки глікозидного гідроксилу заміщується на метильну групу з утворенням глікозидів.



α-D-глюкопіраноза

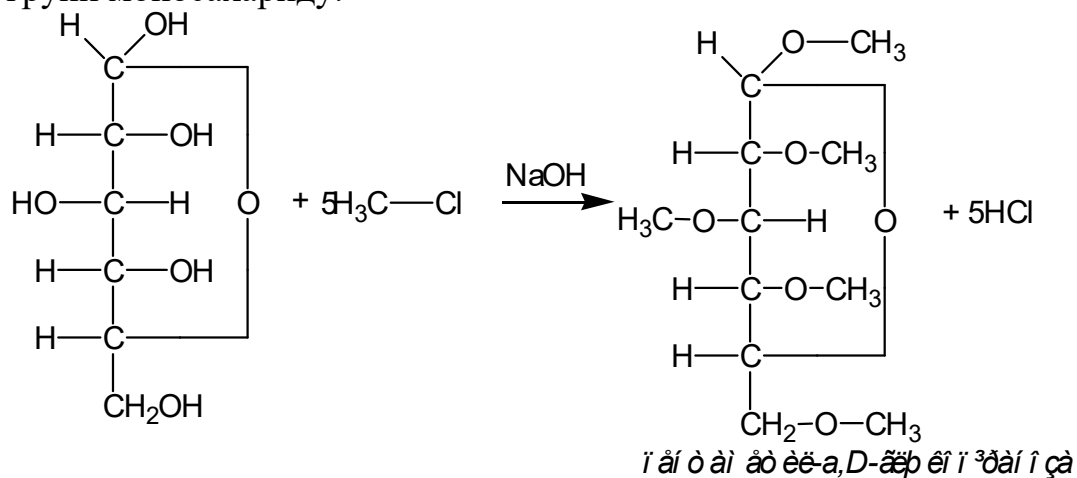
α-метил-D-глюкопіранозид

II. Реакції по гідроксильним групам (властивості моносахаридів як багатоатомних спиртів):

Реакції по гідроксильним групам моносахаридів здійснюються, як правило, в напівацетальній (циклічній формі).

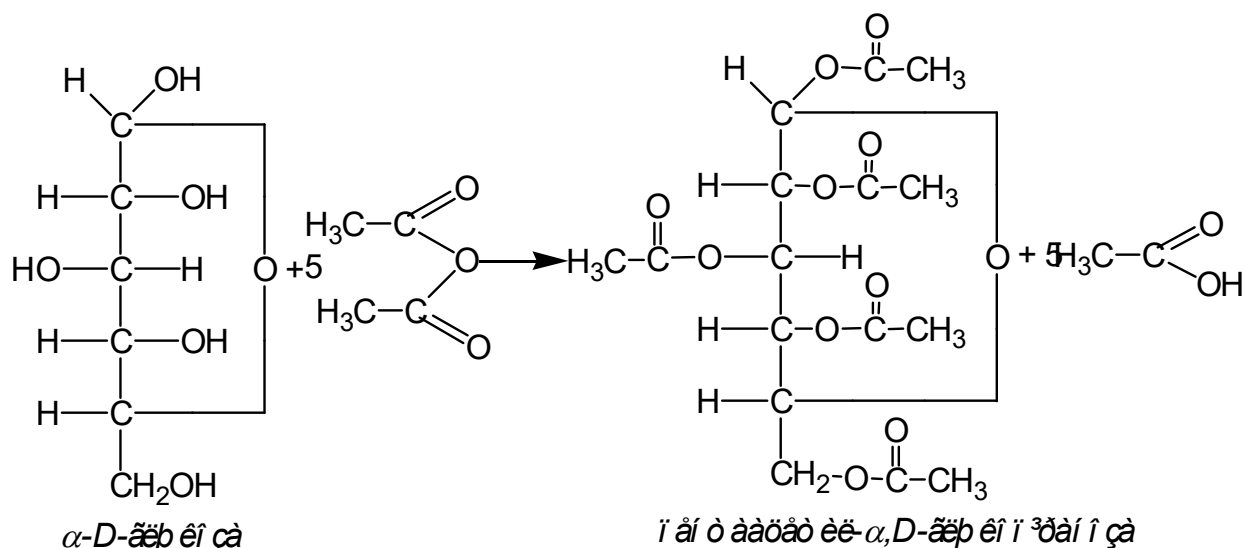
1. Алкілування (отримання простих етерів)

При використанні сильних алкілюючих засобів, наприклад, хлористого метилу або диметилсульфату в реакцію будуть вступати всі гідроксильні групи моносахариду.



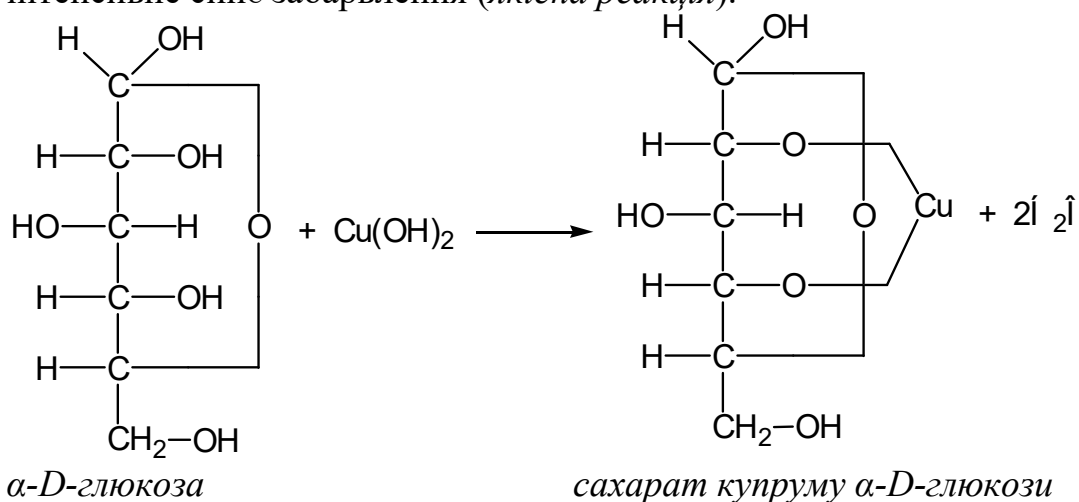
2. Ацилювання (отримання складних етерів)

При дії на глюкозу оцтового ангідриду утворюється складний естер – пентаацетилглюкоза.



3. Одержання сахаратів

Як і всі багатоатомні спирти, глюкоза з гідроксидом купруму (II) дає інтенсивне синє забарвлення (якісна реакція).

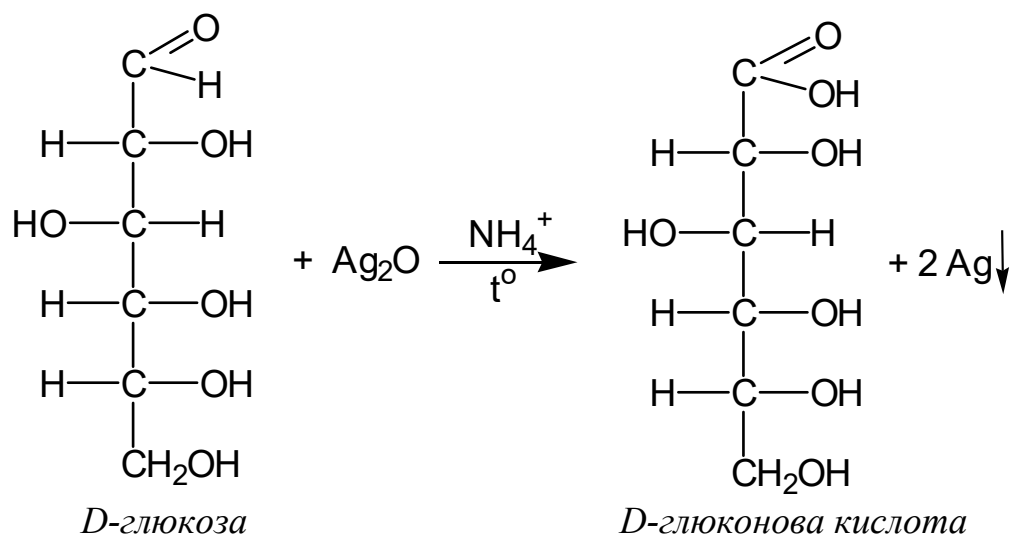


III. Реакції по карбонільній групі (альдегідні або кетонні властивості)

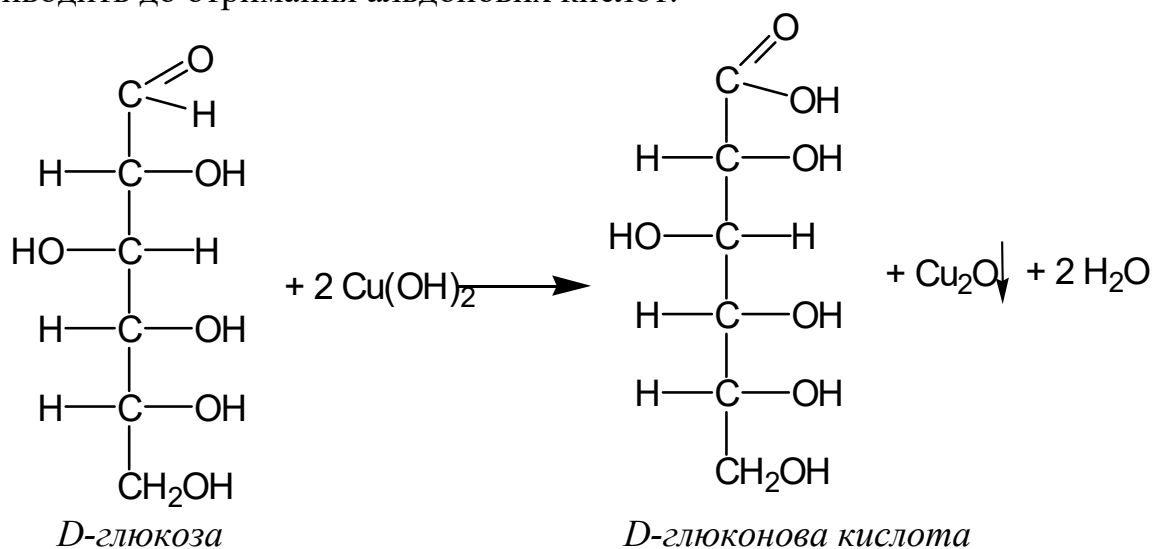
1. Реакції окиснення

A. Окиснення слабкими окисниками

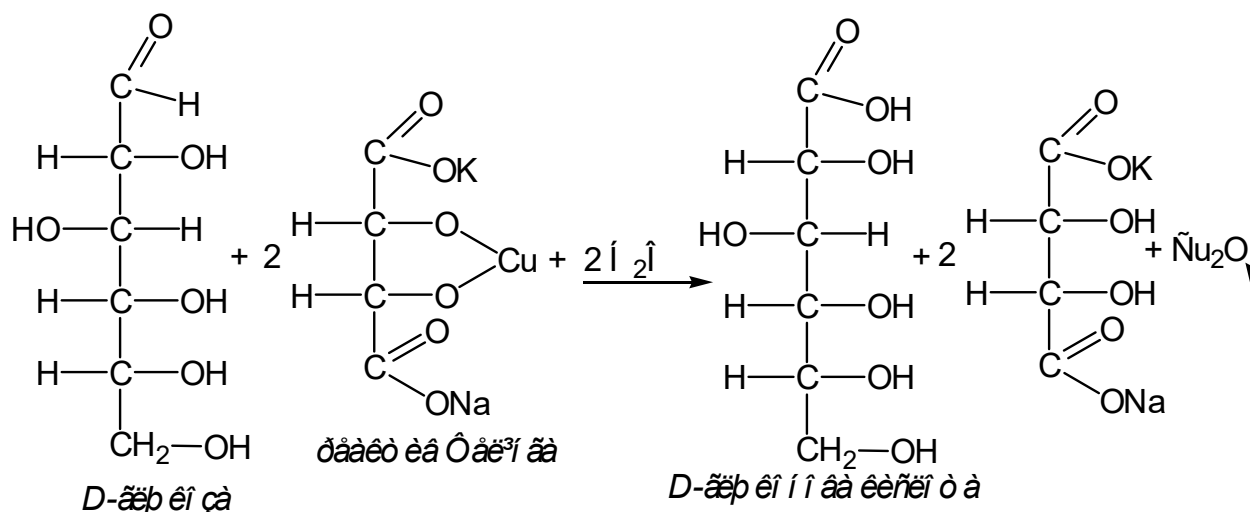
Як і у всіх альдегідів, окиснення моносахаридів призводить до отримання відповідних кислот. Так, при окисненні глюкози аміачним розчином оксиду срібла утворюється глюконова кислота (реакція «срібного дзеркала»).



Реакція моносахаридів з *гідроксидом міді* при нагріванні також приводить до отримання альдонових кислот.

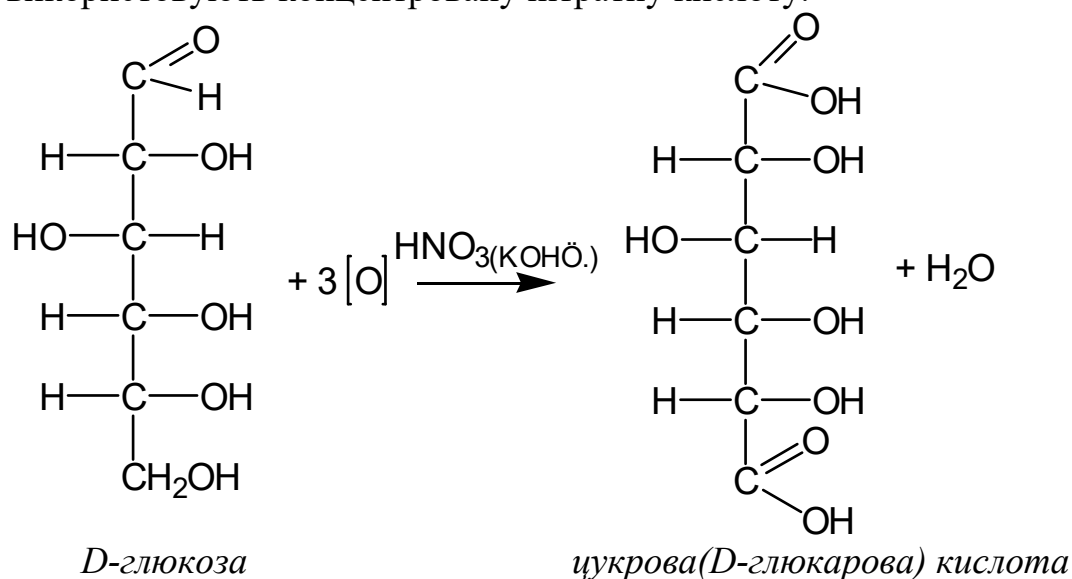


Реакція моносахаридів з *реактивом Фелінга* при нагріванні також приводить до отримання альдонових кислот.



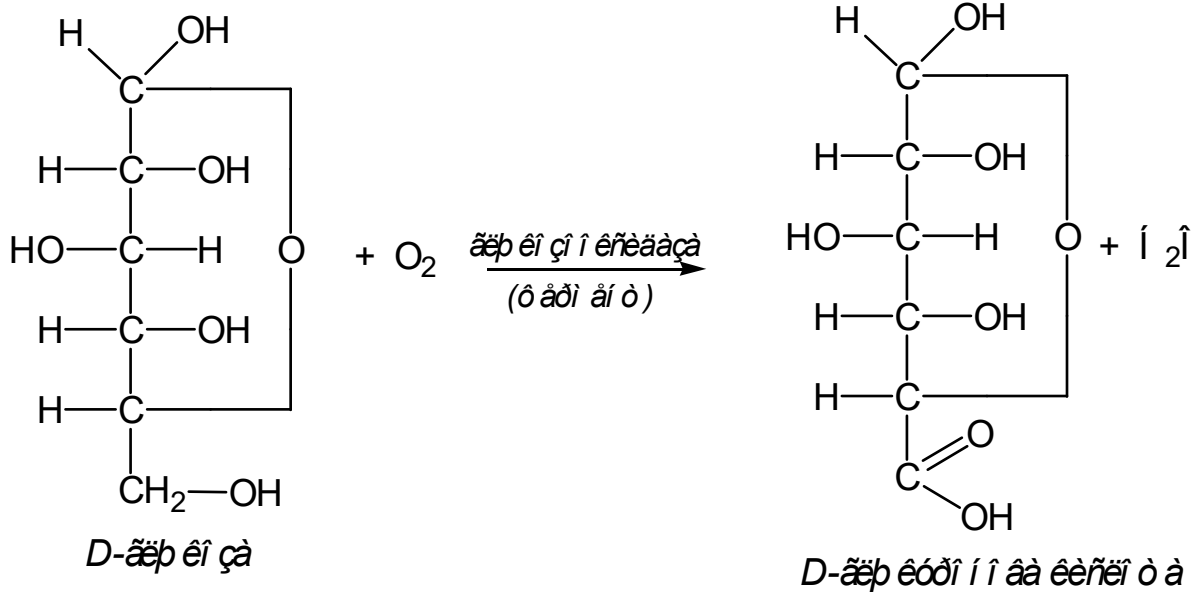
Б. Окиснення сильними окисниками

Сильні окиснювальні засоби окиснюють в карбоксильну групу не тільки альдегідну, але і первинну спиртову групу, приводячи до отримання двохосновних цукрових (альдарових) кислот. Зазвичай для такого окиснення використовують концентровану нітратну кислоту.



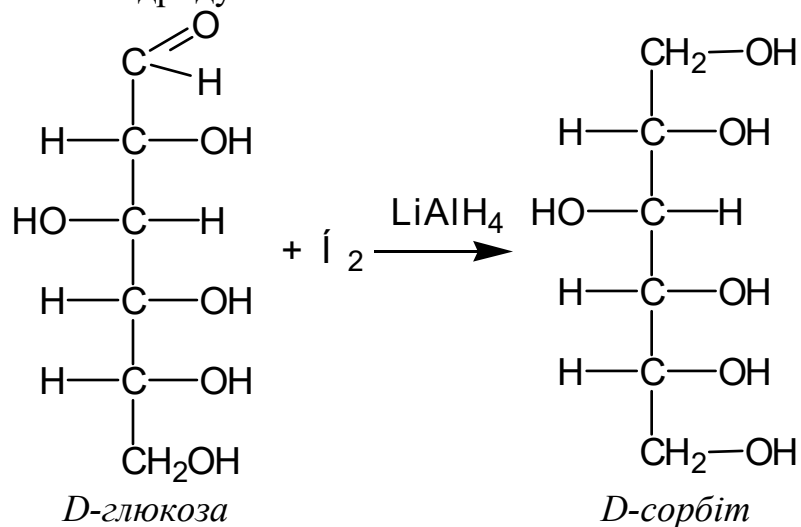
В. Окиснення з утворенням уронових кислот

При окисненні первинноспиртової групи без порушення схильної до окиснення альдегідної групи отримують уронові кислоти.

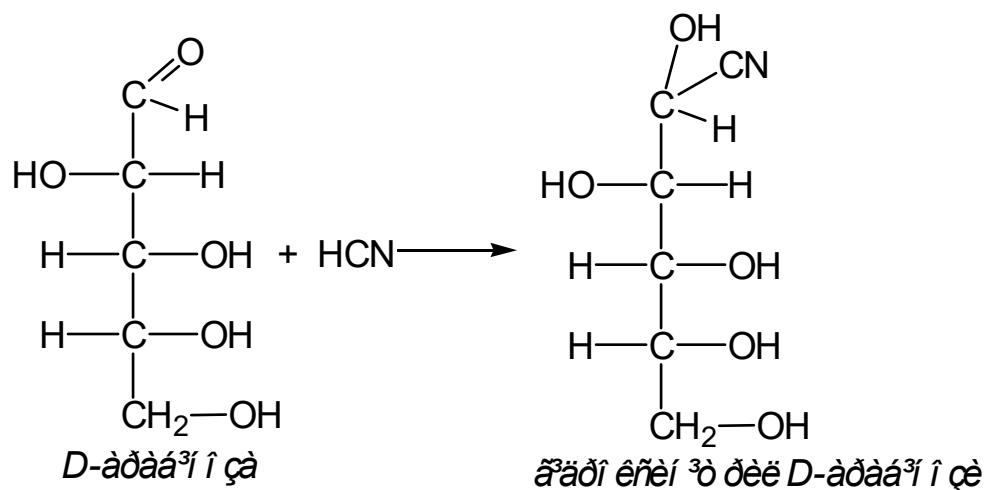


2. Реакції присєднання

А. Відновлення цукрів приводить до утворення багатоатомних спиртів. В якості відновника використовують Гідроген в присутності Нікелю, алюмогідриду Літію та ін.

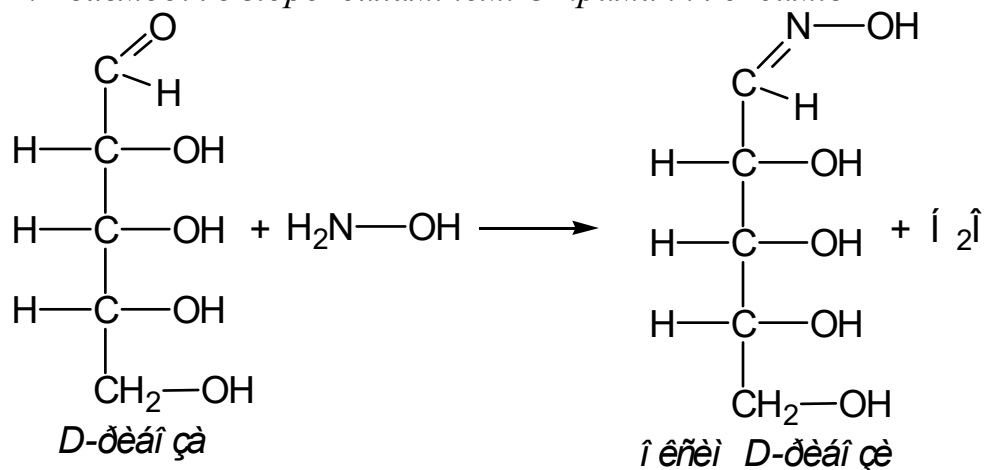


Б. Взаємодія з синильною кислотою. Отримання гідроксинітрилів



3. Реакції заміщення

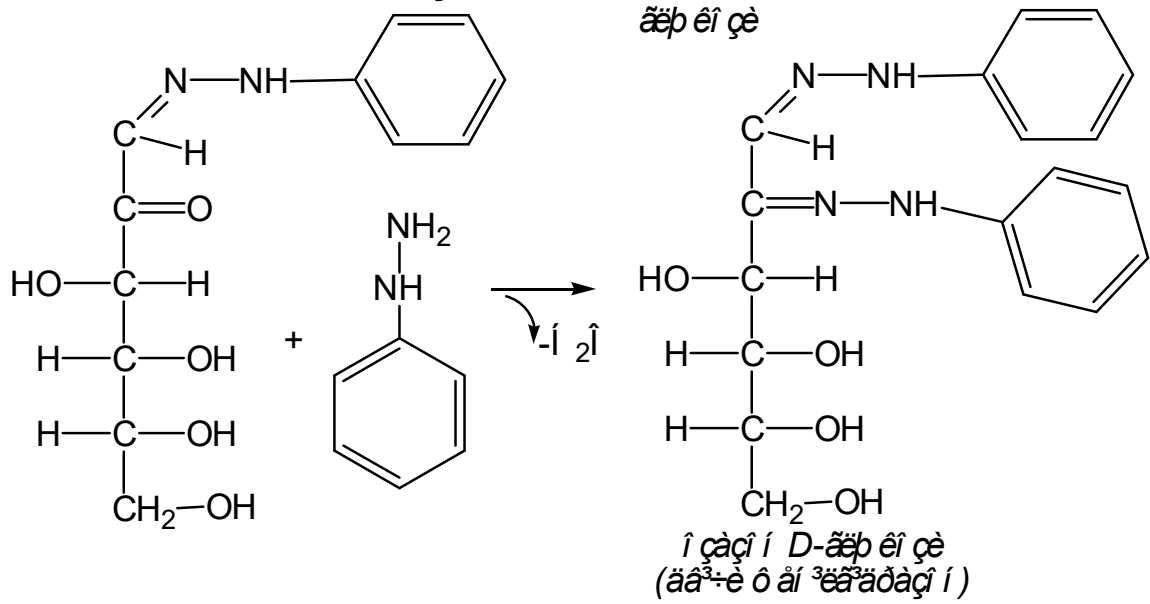
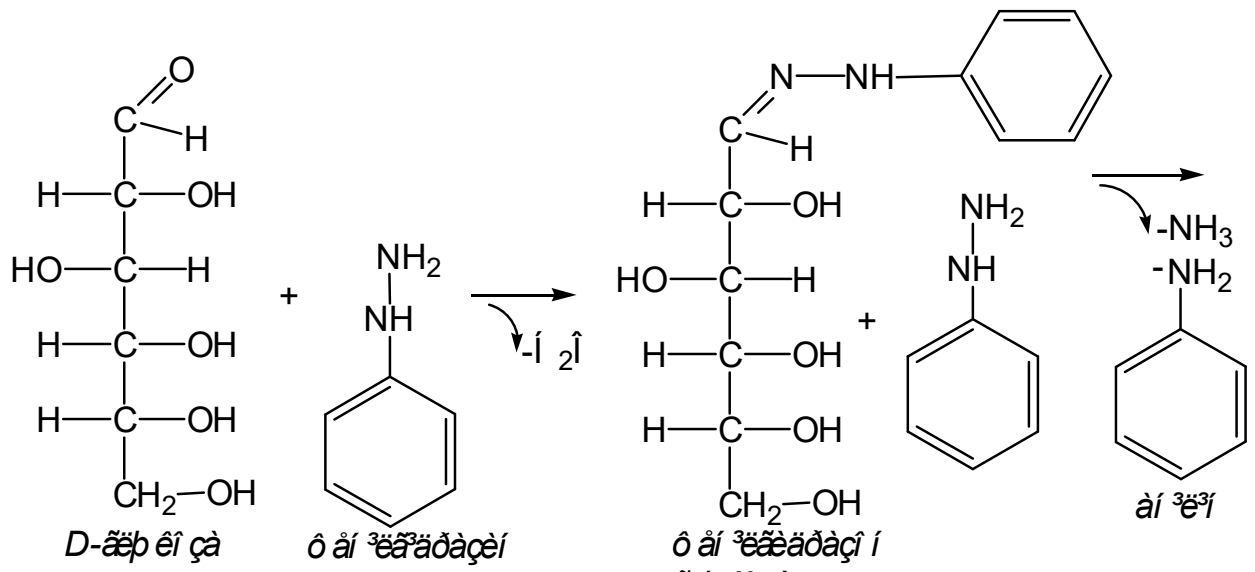
А. Взаємодія з гідроксиламіном. Отримання оксимів



Б. Взаємодія з фенілгіdraзином. Отримання озонів

Озони – пофарбовані в жовтий або помаранчевий колір кристали, які, на відміну від вихідних цукрів, добре кристалізуються і мають чіткі температури плавлення (зазвичай з розкладанням).

Озони погано розчиняються в холодній воді й етанолі. Озони лактози, мальтози і деяких олігосахаридів добре розчинні в гарячій воді. Завдяки цим властивостям Озони з подальшою кристалізацією з водного розчину і визначення температури плавлення широко використовувалися для ідентифікації вуглеводів.



ЛЕКЦІЯ 13: СКЛАДНІ ВУГЛЕВОДИ. ДИСАХАРИДИ

1. Дисахариди: визначення та класифікація.
2. Відновлювальні та невідновлювальні дисахариди: принцип будови.
3. Хімічні властивості дисахаридів.

1. Дисахариди: визначення та класифікація

Дисахариди (біози) – це складні вуглеводи, при гідролізі утворюють два однакових або різних моносахариди. Це одна з підгруп олігосахаридів.

Дисахариди поділяються на дві групи: *відновлювальні* та *невідновлювальні*.

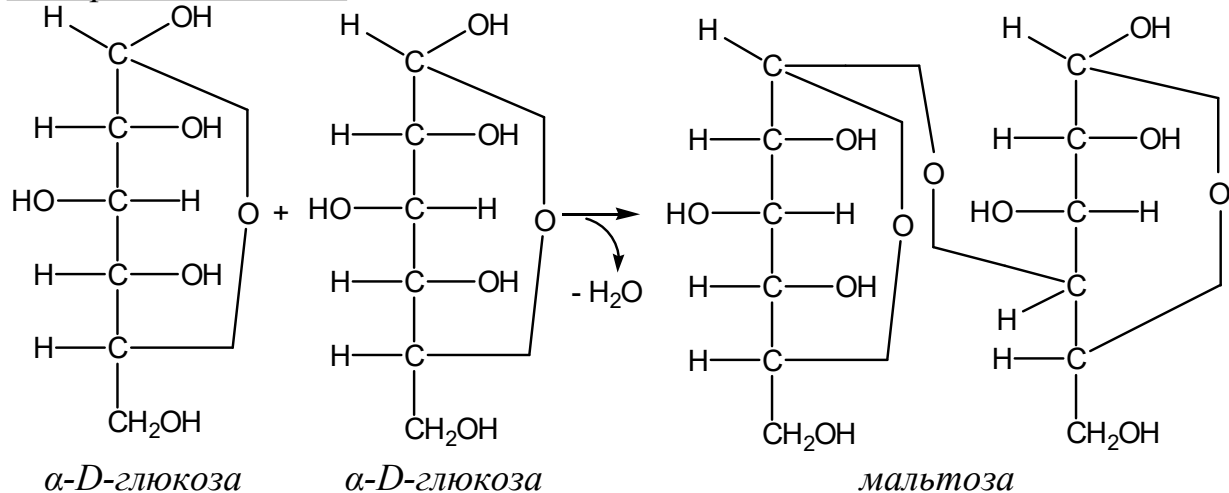
Відновлювальні дисахариди – це дисахариди, утворені в результаті виділення води за рахунок напівацетального гідроксилу однієї з моносахаридних молекул і будь-якого зі спиртових гідроксилів другої молекули (найчастіше при 4-му атомі вуглецю). До відновлювальних дисахаридів відносяться мальтоза (солодовий цукор), лактоза (молочний цукор) і целобіоза.

Невідновлювальні дисахариди – це дисахариди, утворені в результаті виділення води за рахунок напівацетальних гідроксилів обох моносахаридних молекул. До невідновлювальних дисахаридів відносяться сахароза (буряковий або тростинний цукор) і трегалоза (грибний цукор).

2. Відновлювальні та невідновлювальні дисахариди: принцип будови

Мальтоза складається з двох залишків D-глюкопіраноз, які пов'язані α -(1 \rightarrow 4) глікозидним зв'язком, тобто в утворенні простого ефірного зв'язку беруть участь глікозидний гідроксил однієї молекули і спиртової гідроксил при четвертому атомі Карбону іншої молекули моносахариду.

Утворення мальтози



Мальтоза міститься в солоді, тому її називають також солодовим цукром. Вона міститься в пророслих зернах злаків.

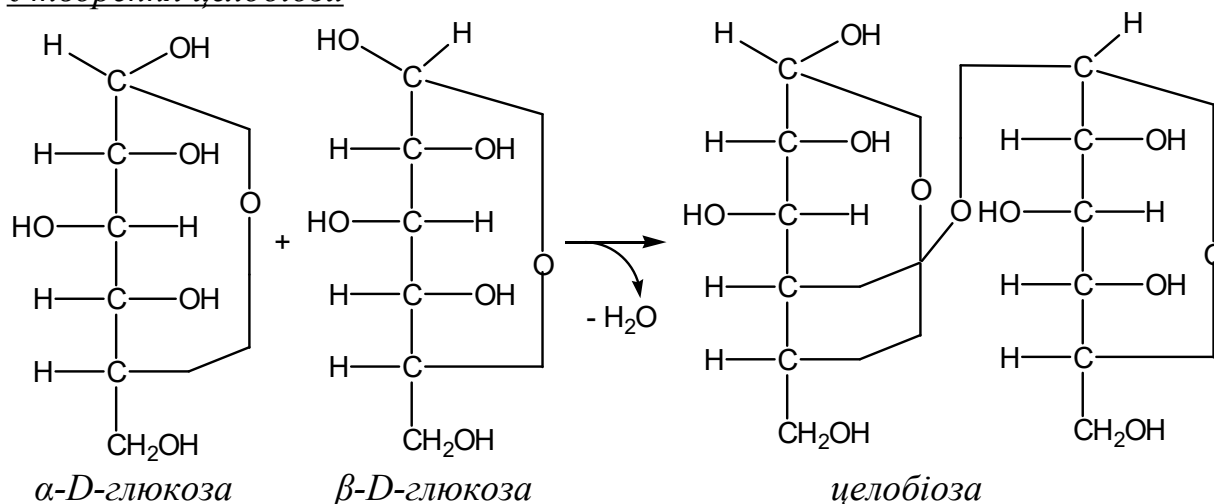
Мальтоза – це білі кристали, добре розчинні у воді, солодкі на смак, проте значно менше, ніж у цукру (сахарози).

Як видно, в мальтозі є вільний глікозидний гідроксил, внаслідок чого зберігається здатність до розкриття циклу і переходу в альдегідну форму (здатність до таутомерії). У зв'язку з цим, мальтоза здатна вступати в реакції, характерні для альдегідів, і, зокрема, давати реакцію «срібного дзеркала», тому її називають відновлювальним дисахаридом. Крім того, мальтоза вступає в реакції, характерні для моносахаридів, наприклад, утворює прості і складні ефіри.

До відновлювальних дисахаридів відносять і целобіозу. Цей дисахарид утворюється при неповному гідролізі полісахариду целюлози.

При гідролізі целобіоза, подібно мальтозі, розпадається на дві молекули D-глюкози. Вона аналогічна мальтозі за будовою, але відрізняється від неї тим, що молекула глюкози, яка бере участь в утворенні целобіози за рахунок свого напівацетального гідроксилу, є не α -, а β -глюкопіранозою. Таким чином, целобіоза є 4-(β -D-глюкопіранозил)-D-глюкоза.

Утворення целобіози

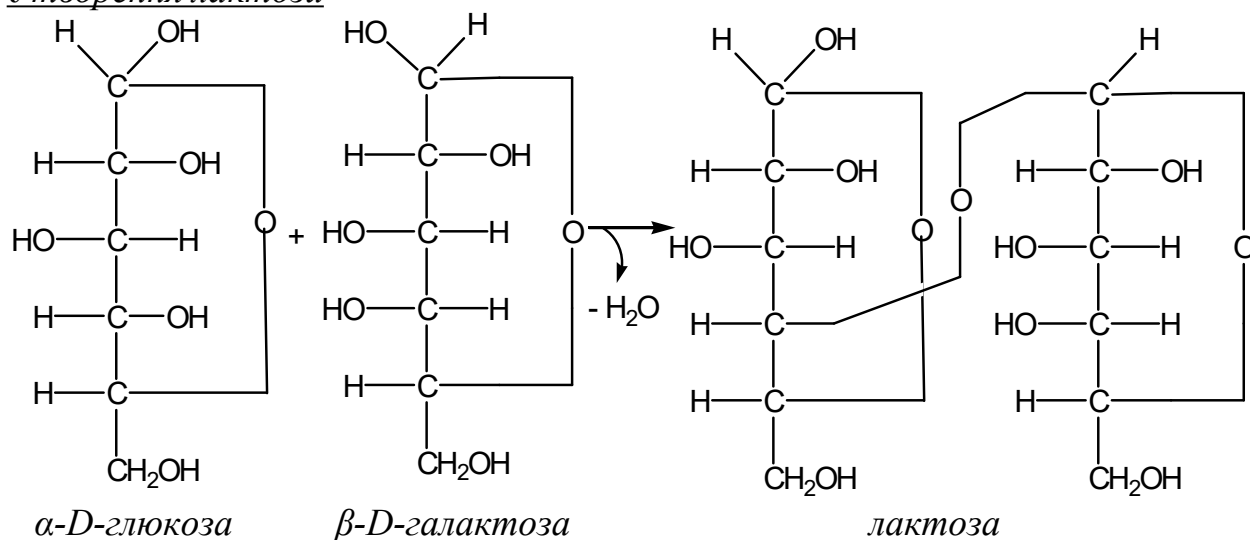


Целобіоза кристалічна речовина з $t_{пл.} = 225^{\circ}C$. На відміну від мальтози вона не зброджується дріжджами, майже не має солодкого смаку, важко перетравлюється і не засвоюється організмом людини. Засвоюється тільки тваринами, що мають симбіоз з мікроорганізмами (жуйні, коні, кролики, свині та ін.).

Молочний цукор, або лактоза. Це дисахарид, що міститься в молоці (в коров'ячому 4-5%). При гідролізі розпадається, утворюючи α -D-глюкозу і β -D-галактозу.

Галактоза бере участь в утворенні лактози своїм напівацетальним гідроксилом в β -піранозній формі, а глюкоза – спиртовим гідроксилом при 4-му атомі Карбону. Отже, лактоза представляє собою 4-(β -D-галактопіранозил)-D-глюкозу; моносахаридні залишки в ній пов'язані β -глікозидним зв'язком.

Утворення лактози



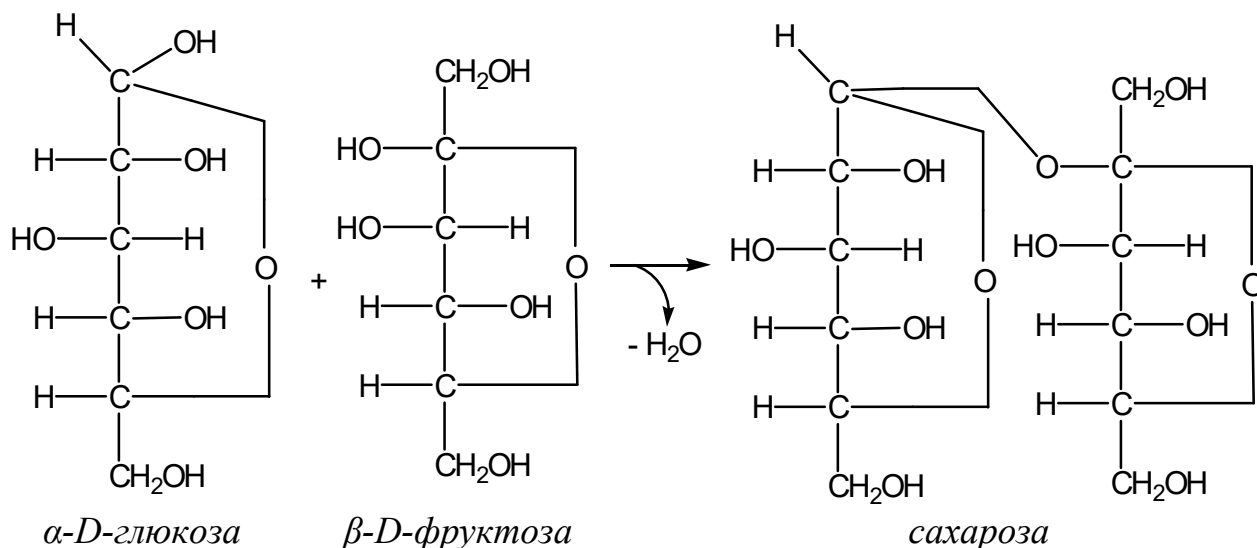
Лактоза є кристалічною речовиною; $t_{пл.}=202^{\circ}C$; досить важко розчинна у воді. У таутомерній формі по карбонільній групі лактоза дає всі реакції на цю групу, властиві моносахаридам. При окисненні альдегідна група в молекулі лактози перетворюється в карбоксильну і утворюється лактобіонова кислота. При нагріванні з аміачним розчином оксиду срібла лактоза дає реакцію срібного дзеркала, а з розчином Фелінга – осад оксиду купруму (I) і, тому, є відновлювальним дисахаридом.

У таутомерній формі з напівацетальним гідроксилом лактоза утворює глікозиди (лактозиди). У водних розчинах вона внаслідок таутомерії проявляє мутаротацію. Лактоза приблизно в 6 разів менш солодка, ніж тростинний цукор.

До невідновлювальних дисахаридів відноситься сахароза (буряковий або тростинний цукор). Вона міститься в цукровій тростині, цукровому буряку (до 28 % від сухої речовини), соках рослин і плодах. Молекула сахарози побудована з α ,D-глюкопіранози і β ,D-фруктофуранози.

На противагу мальтозі глікозидний зв'язок (1-2) між моносахаридами в сахарозі утворюється за рахунок глікозидних гідроксилів обох молекул, тобто вільний глікозидний гідроксил відсутній. Внаслідок цього відсутня відновлююча здатність сахарози, вона не дає реакції «срібного дзеркала», тому її відносять до невідновлювальних дисахаридів.

Утворення сахарози



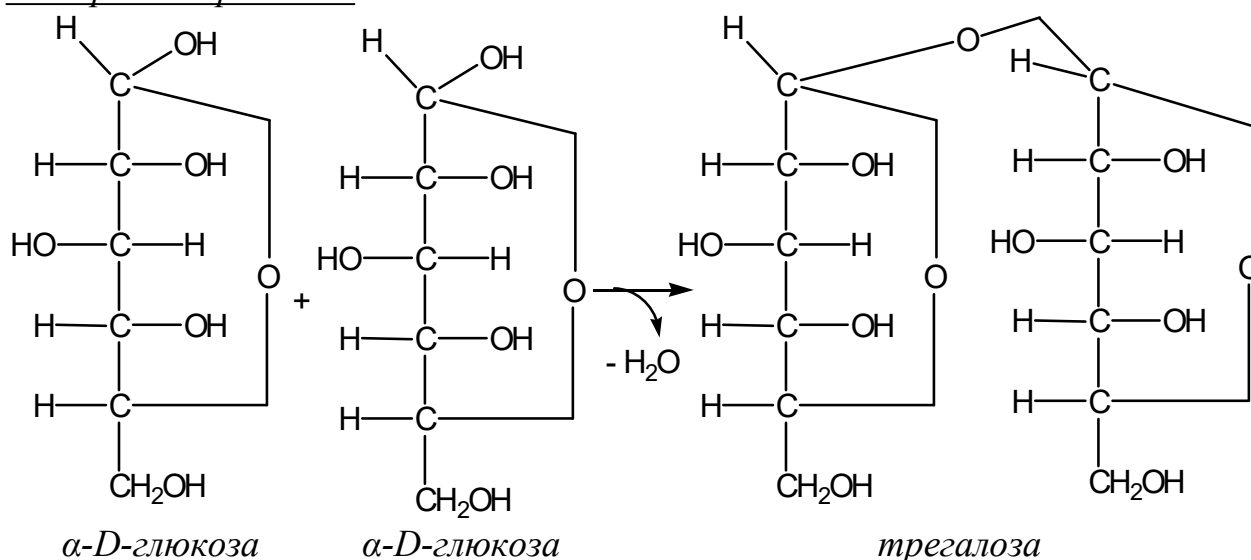
Сахароза – біла кристалічна речовина, солодка на смак, добре розчинена у воді.

Для сахарози характерні реакції по гідроксильним групам. Як і всі дисахариди, сахароза при кислотному або ферментативному гідролізі перетворюється в моносахариди, з яких вона складена.

Трегалоза, або мікоза (грибний цукор). Дисахарид, що міститься в багатьох грибах, в ріжках (хвороботворних утвореннях на зернових культурах, що викликаються паразитарним грибом), а також в дріжджах.

При гідролізі трегалоза розпадається, подібно мальтозі і целобіозі, на дві молекули D-глюкози, але на відміну від цих дисахаридів в молекулі трегалози обидва залишки глюкози в α -піранозній формі зв'язані за допомогою напівацетальних гідроксилів, тобто глікозил-глікозидним зв'язком. Трегалоза є α -D-глюкопіранозил- α -D-глюкопіранозидом.

Утворення трегалози



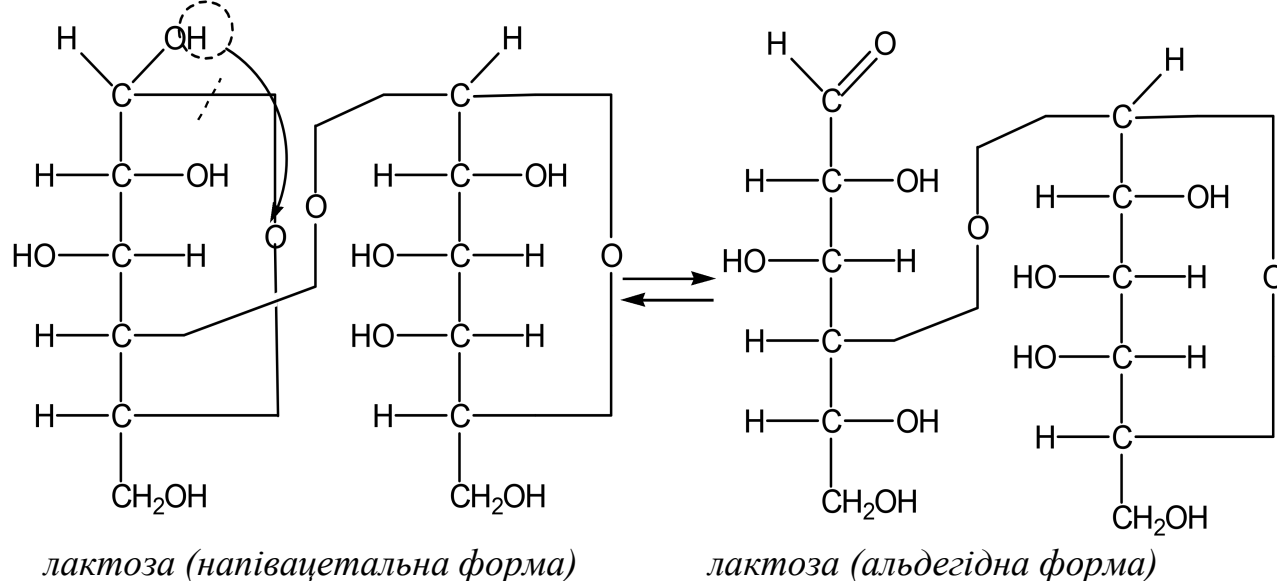
В молекулі трегалози немає вільного напівацетального гідроксилу, і вона є невідновлювальним дисахаридом. Не проявляє мутаротації. Біла кристалічна речовина з $t_{пл.}=203^{\circ}\text{C}$, солодка на смак.

3. Хімічні властивості дисахаридів

Хімічні властивості

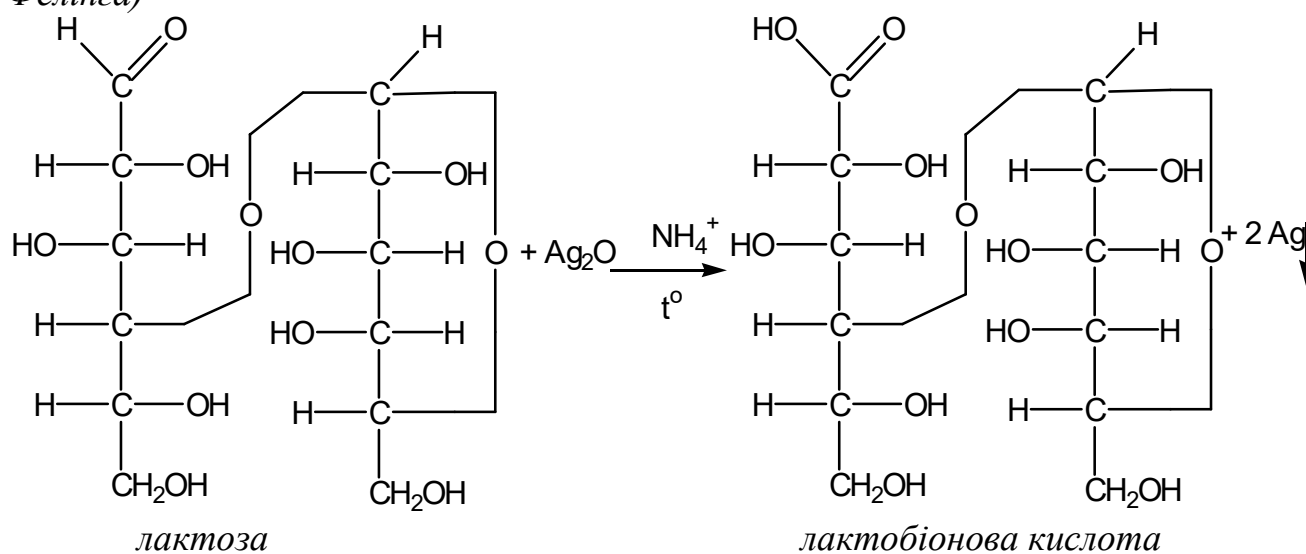
I. Для відновлювальних дисахаридів характерні властивості альдегідів і властивості багатоатомних спиртів.

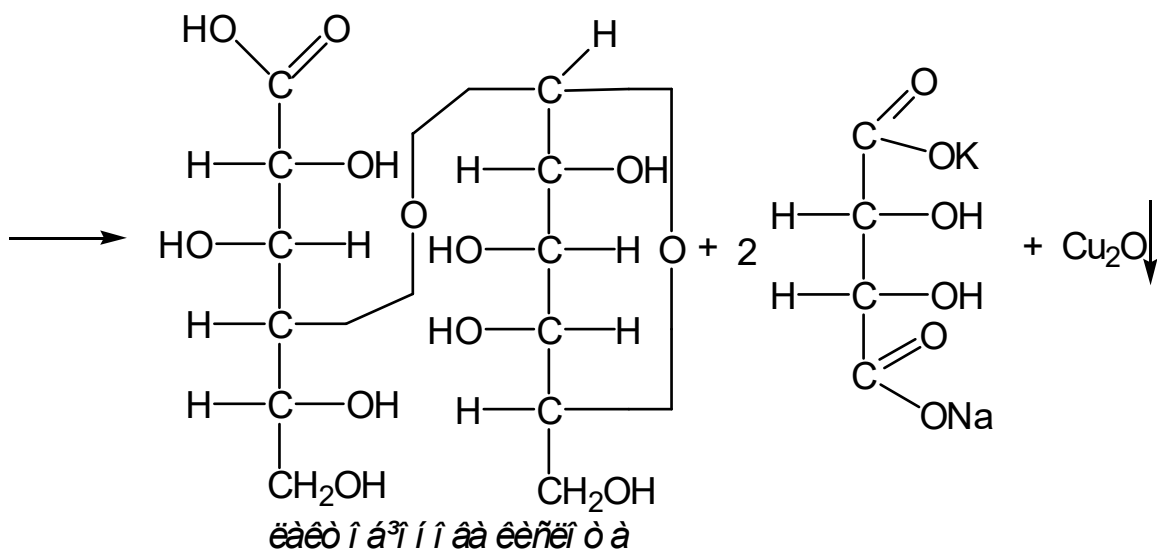
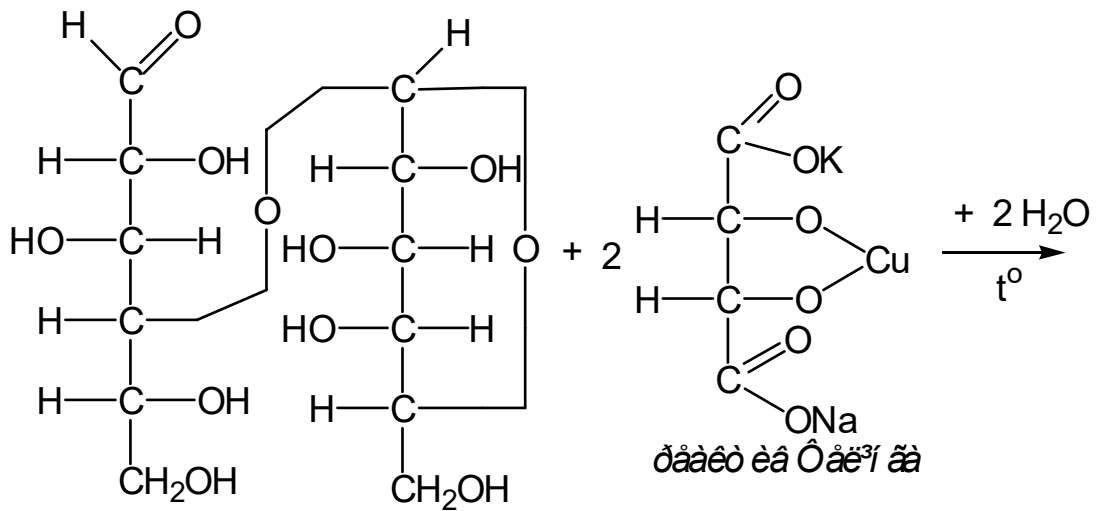
1. Таутомерія



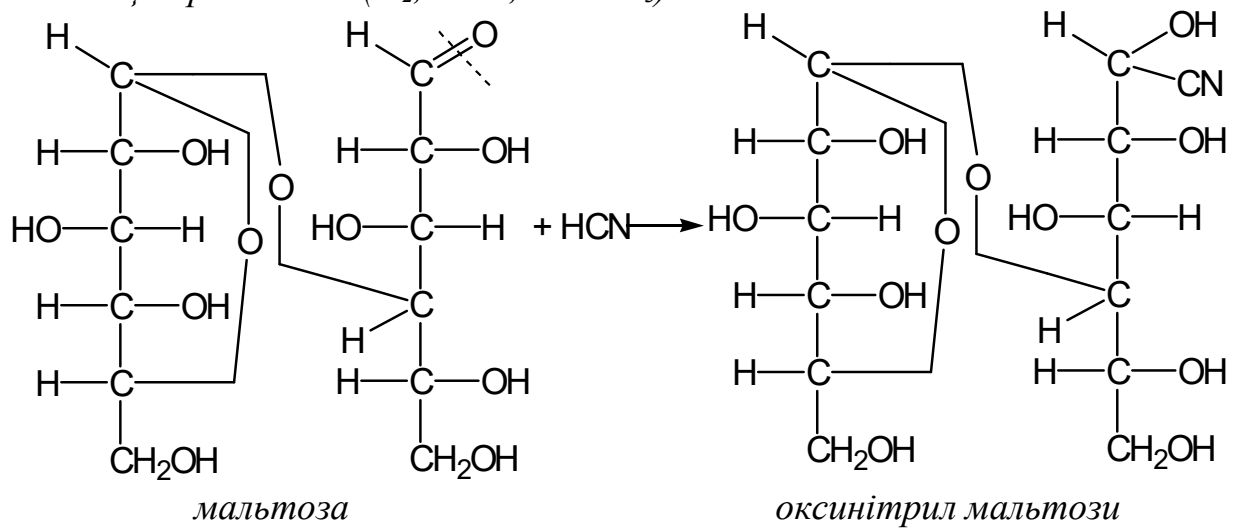
2. Альдегідні властивості

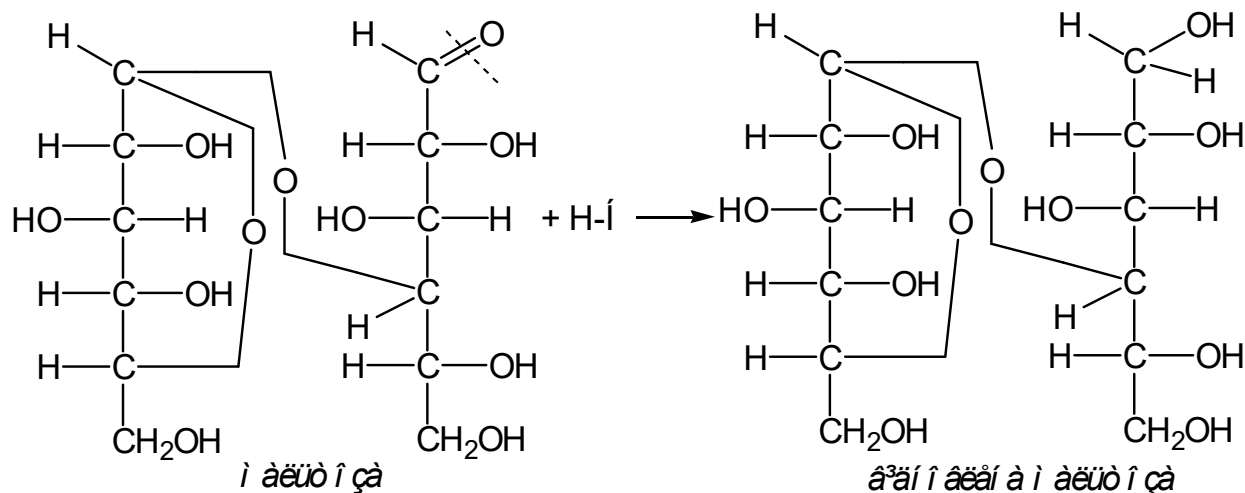
A. Реакції окиснення слабкими окисниками (Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, реактивом Фелінга)



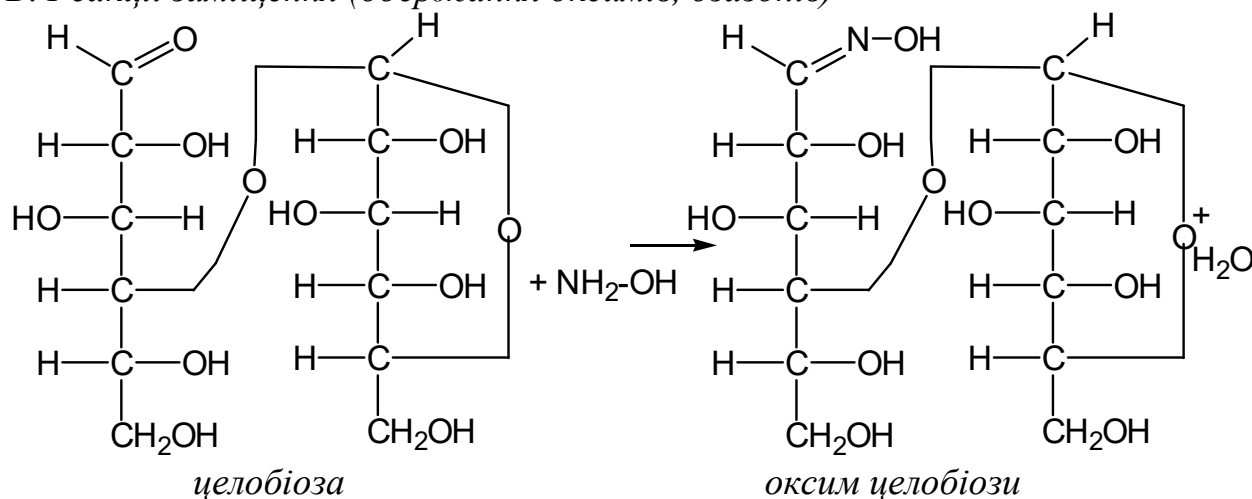


Б. Реакції приєднання (H_2 , HCN , NaHSO_3)





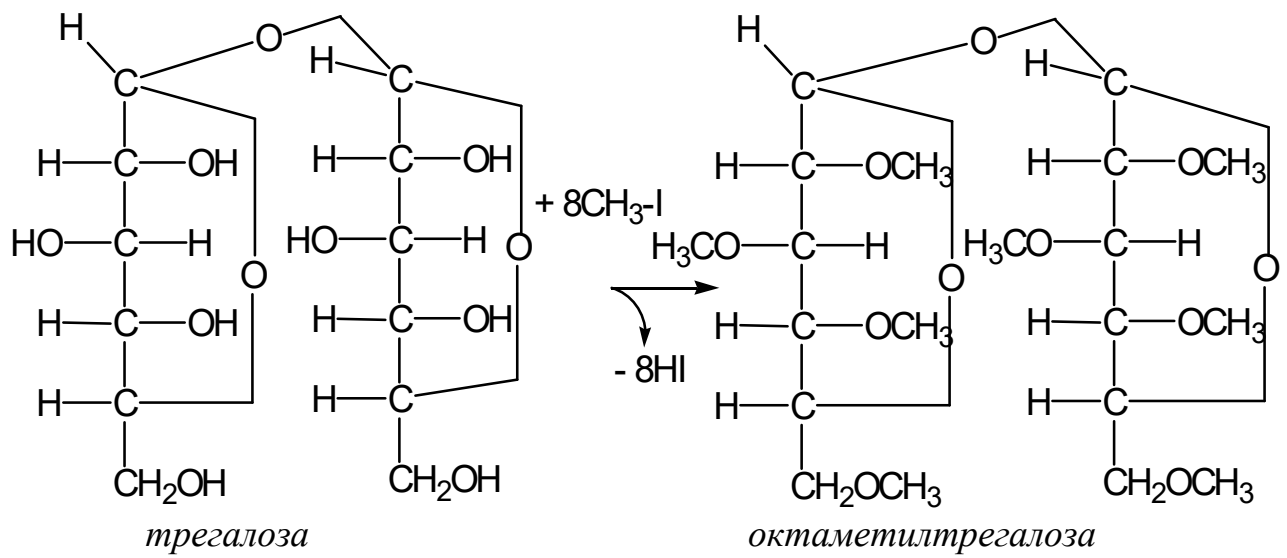
В. Реакції заміщення (одержання оксимів, озазонів)



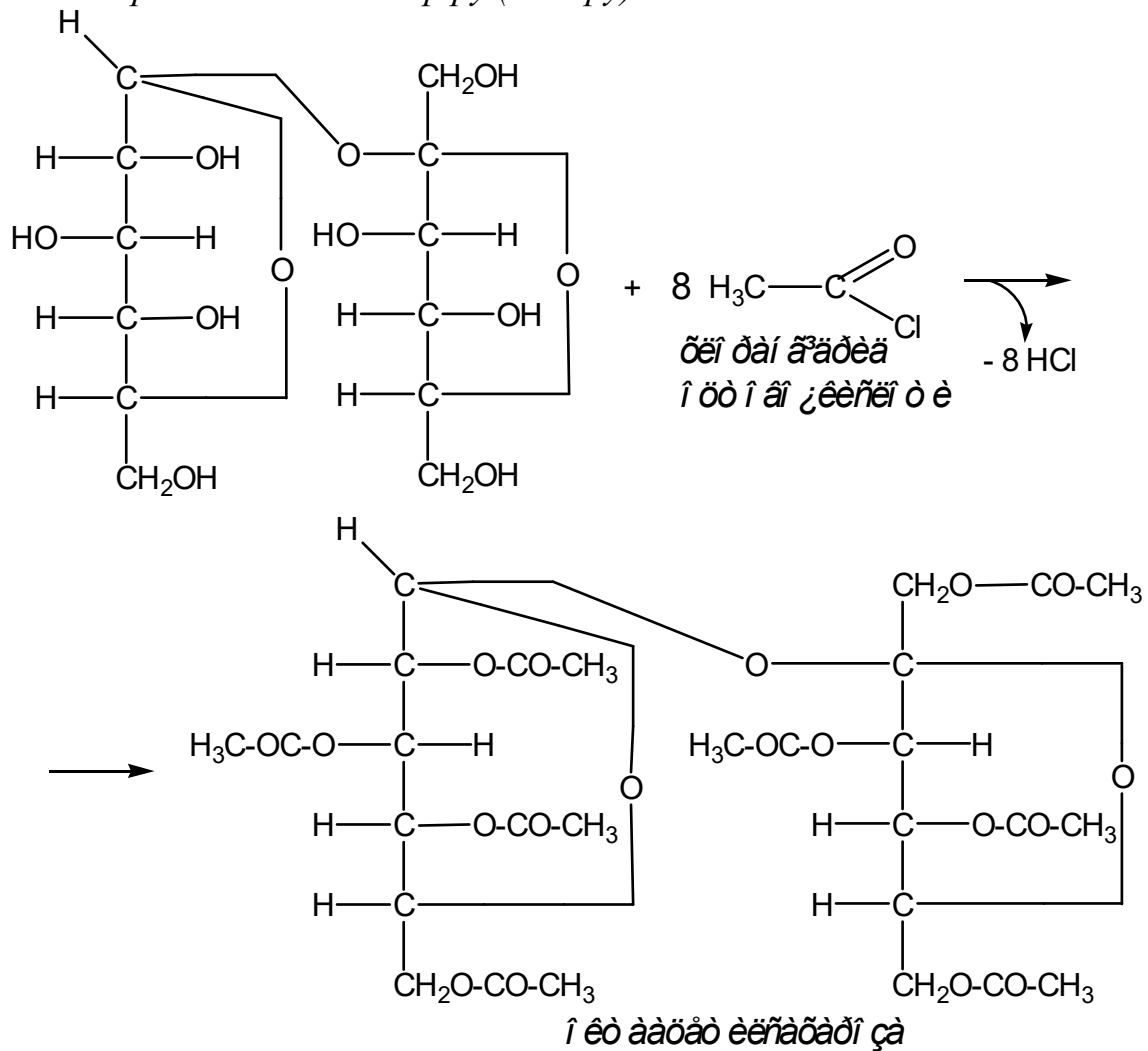
У невідновлюючих дисахаридів альдегідні властивості не проявляються. Для них характерні властивості багатоатомних спиртів.

II. Властивості багатоатомних спиртів (одержання сахаратів, складних і простих ефірів).

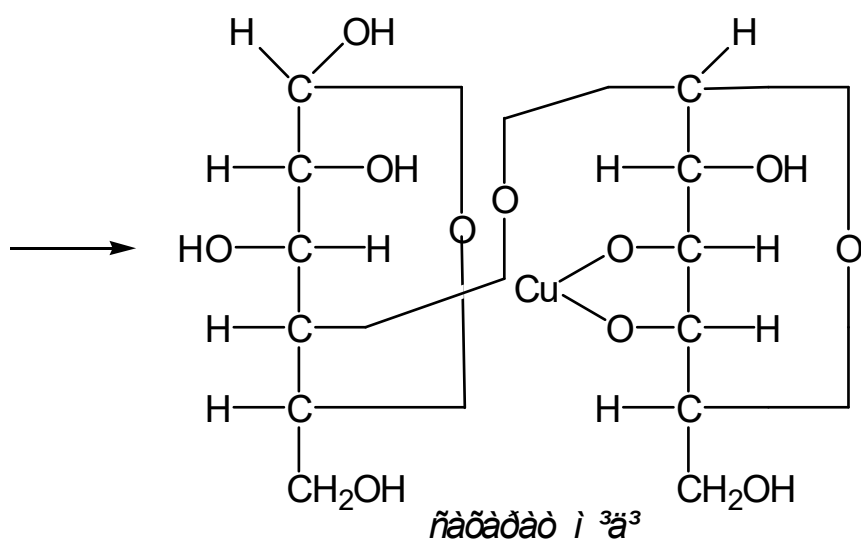
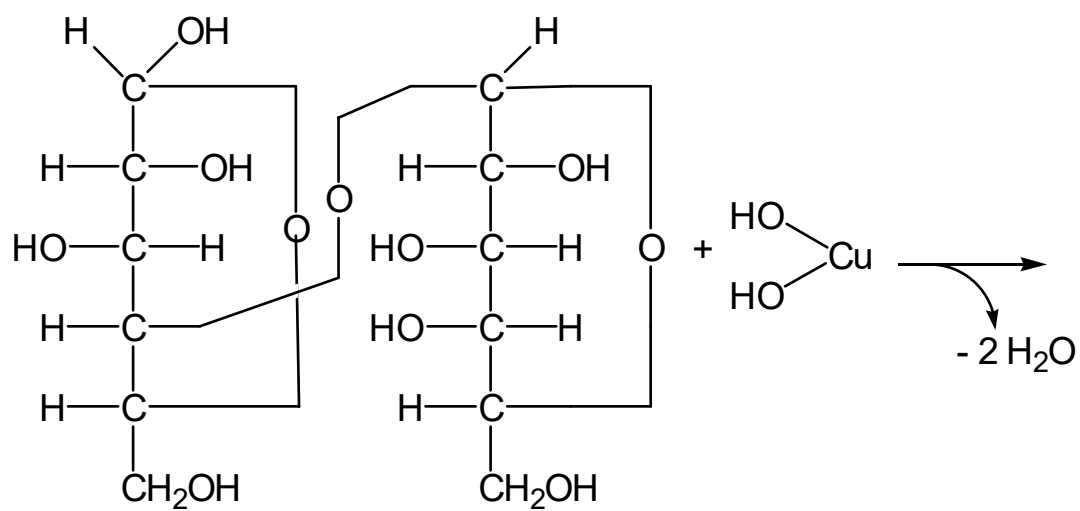
A. Утворення простого ефіру (етеру)



Б. Утворення складного ефіру (естеру)



В. Одержання сахаратів



ñāōāōāō ì 3ā³

ЛЕКЦІЯ 14: СКЛАДНІ ВУГЛЕВОДИ. ПОЛІСАХАРИДИ

1. Полісахариди: будова; метаболічно активні похідні моносахаридів.
2. Гомополісахариди. Окремі представники, їх значення.
3. Гетерополісахариди. Окремі представники, їх значення.
4. Пектинові речовини. Будова, властивості і використання.

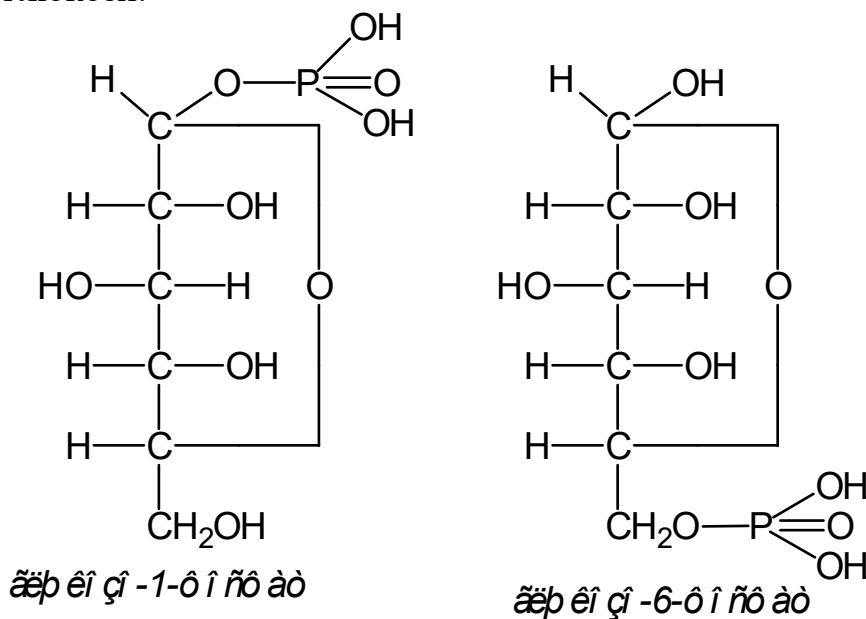
1. Полісахариди: будова; метаболічно активні похідні моносахаридів

Вищі полісахариди – високомолекулярні речовини, молекули яких містять сотні й тисячі залишків молекул моносахаридів, які зв'язані між собою оглікозид-глікозними зв'язками. Тому їх можна розглядати як поліглікозиди.

Полісахариди гідролізуються кислотами і ферментами на значно простіші цукри, аж до вихідних моноз. Ті з них, які гідролізуються з утворенням однієї монози, називаються *гомополісахаридами*. А якщо утворюється суміш двох і більше моносахаридів – *гетерополісахаридами*. В утворенні полісахаридів можуть приймати участь як пентози, так і гексози. Найважливішими представниками гексозанів, побудованими із глюкози, є: крохмаль, глікоген, клітковина (або целюлоза); із фруктози – інулін. Їх загальна формула – $(C_6H_{10}O_6)_x$.

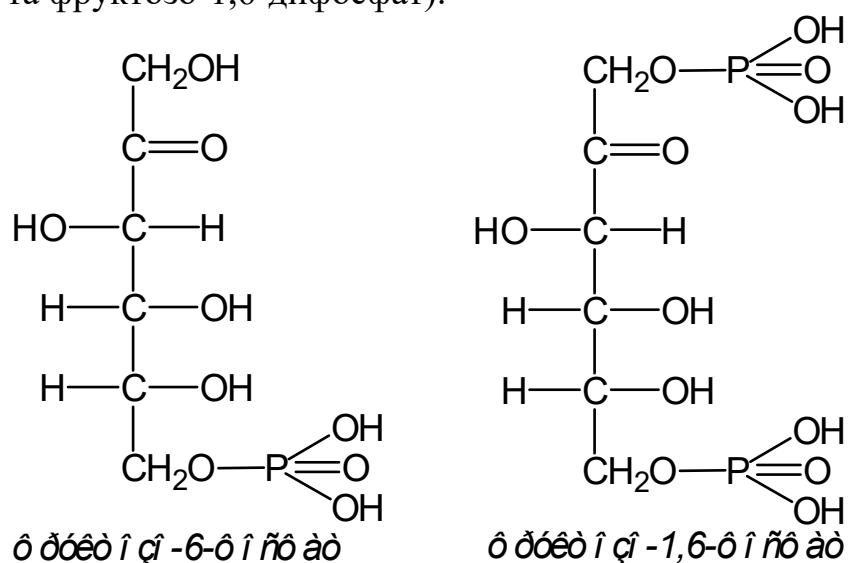
Похідні простих вуглеводів

Глюкоза та її похідні входять до складу багатьох тканин організму людини і тварин. Глюкоза, глюкозамін та глюкуронова кислота – обов'язкові компоненти глікопротеїнів. Метаболічно активними є фосфорні ефіри глюкози:



Галактоза разом із глюкозою входить до складу молочного цукру – лактози. Вона є важливим компонентом ліпідів нервової системи та головного мозку (гліколіпідів), входить також до складу білків – глікопротеїнів. Галактоза використовується в організмі людини та тварин для синтезу глікогену (після перетворення на глюкозу). Вона є складовою частиною деяких вуглеводів рослин, зокрема трисахариду рафінози та полісахариду агар-агару; останній застосовують у мікробіології та при виготовленні деяких кондитерських виробів.

Серед простих цукрів фруктоза найсолодша на смак: в 1,7 рази солодша за сахарозу і в 2,5 рази солодша за глюкозу. Невелика кількість фруктози є в крові людини і тварин. Фосфорні ефіри фруктози є проміжними субстратами обміну вуглеводів в організмі (фруктозо-6-фосфат та фруктозо-1,6-дифосфат):



Гексуронові кислоти ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$)

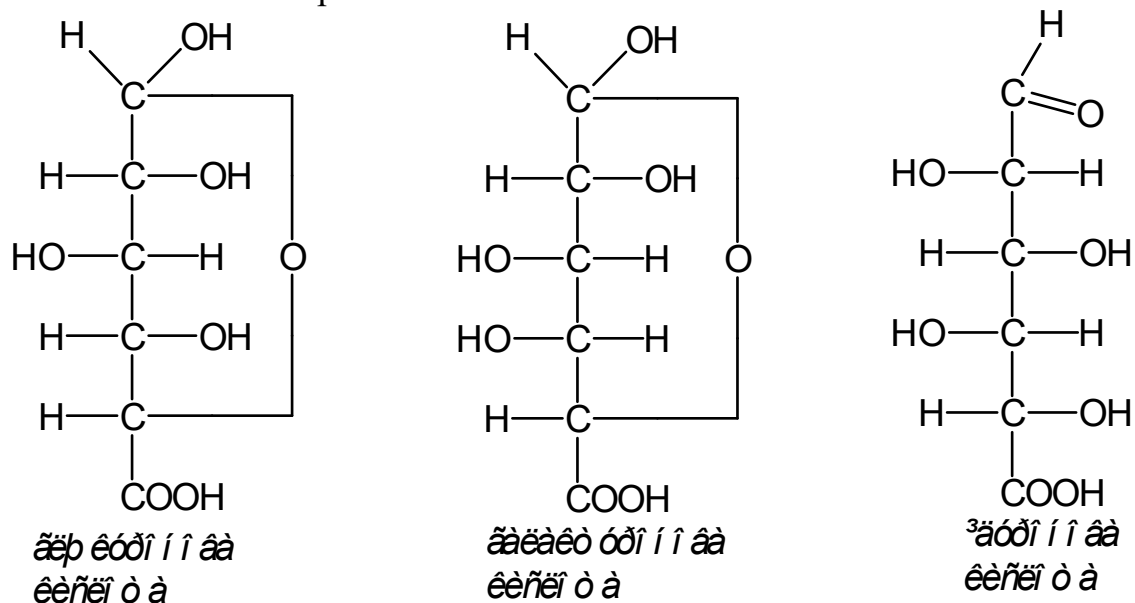
Біологічне значення мають гексуронові кислоти, які утворюються при окисненні первинної спиртової групи гексоз у карбоксильну, причому карбонільна (або напівацетальна) група залишається без змін (при першому атомі Карбону).

Ці кислоти входять до складу багатьох полісахаридів та деяких глікопротеїнів. Велику кількість гексуронових кислот знаходять у лейкоцитах та тромбоцитах крові. З гексуронових кислот велике значення мають глюкуронова та галактуронова кислоти.

Глюкуронова кислота. Входить до складу високомолекулярних полісахаридів сполучної тканини, слини, слизу суглобів та шлунково-кишкового тракту, а також до складу глікопротеїнів крові. У печінці людини та тварин глюкуронова кислота з'єднується з токсичними продуктами гниття

білків, які всмоктуються з шлунково-кишкового тракту, та утворюють з ними естерні, так звані парні сполуки, тим самим знешкоджуючи їх. Таким же шляхом знешкоджуються та виділяються із сечею у вигляді парних сполук із глюкуроною кислотою деякі лікарські речовини (наприклад, камфара, ментол) або продукти їх перетворення. Отже, глюкуронова кислота відіграє важливу захисну роль організму.

Галактуронова кислота. Є структурним компонентом полісахаридів деяких бактерій, наприклад пневмококів, та рослинних полісахаридів, так званих пектинових речовин.



Аміноцукри.

Аміноцукри та їх різні похідні широко поширені у природі. Вони виявлені у тканинах людини та тварин, та у складі різних антибіотиків. Аміноцукри та їх ацетилпохідні, наприклад N-ацетилглюкозамін та N-ацетилгалактозамін, входять до складу полісахаридів різних рідин та тканин (гепарин, гіалуронова кислота, хондроїтинсульфатна кислота), а також до складу глікопротеїнів крові.

Слід зазначити, що різке підвищення вмісту гексозаміну в глікопротеїнах крові є однією з ознак посиленого розщеплення білків сполучної тканини, зокрема при злоякісному рості, і може бути одним із діагностичних показників визначення раку. Аміноцукри входять також до складу хітинових оболонок багатьох комах та панцирів ракоподібних.

2. Гомополісахариди. Окремі представники, їх значення

Крохмаль є продуктом фотосинтезу. Він утворюється в зеленому листі

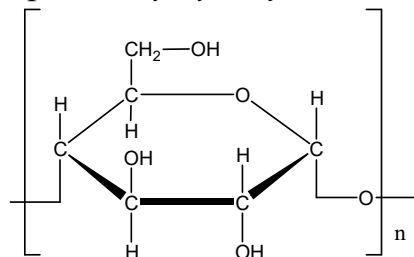
рослин у вигляді зерен, які можна бачити в мікроскоп.

Крохмаль не є однорідною речовиною. Він являє собою суміш двох полісахаридів: амілози і амілопектину. Вміст *амілози* в крохмалі різного походження складає від 15 до 25%, на долю *амілопектину* приходить від 75 до 85%.

Амілоза – полісахаридна молекула із ступінню полімеризації 1000–6000, що відповідає молекулярній масі 16000–1000000. Усі глюкозні залишки зв'язані між собою α -1,4-глікозидним зв'язком.

Амілоза має кристалічну будову, розчинна в гарячій воді, але із часом осаджується з розчинів. За даними рентгеноструктурного аналізу молекула амілози закручена в спіраль. У середині спіралеподібної молекули залишається канал діаметром біля 5 нм, в якому можуть розміщуватися відповідні за розміром молекули, утворюючи особливого типу комплекси – так звані «сполуки включення». Однією з таких сполук є сполука амілози з йодом, яка забарвлена в синій колір.

Приблизну будову амілози можна зобразити наступною формулою:

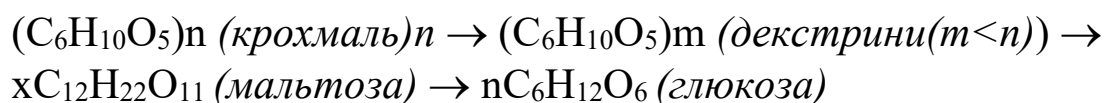


Амілопектин теж побудований із молекул глюкози, зв'язаних між собою α -1,4-глікозидними зв'язками, але ланцюги амілопектину сильно розгалужені. У точках розгалуження присутні 1,6-глікозидні зв'язки. Між точками розгалуження в основному ланцюгу розміщується 20-25 глюкозних залишків. Молекулярна маса амілопектину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

Крохмаль – малоактивна речовина в хімічному відношенні. Із йодом за рахунок амілози дає яскраво-синє забарвлення. Найважливішими хімічними властивостями крохмалю є: гідроліз, декстринізація і клейстеризація.

Гідроліз крохмалю може відбуватись під час нагрівання у присутності кислот, а також під впливом ферментів. Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза.

В залежності від умов проведення реакції гідроліз може відбуватися поступово з утворенням проміжних продуктів.



Глікоген. В тваринних організмах цей полісахарид є структурним і функціональним аналогом рослинного крохмалю. За будовою подібний амілопектину, але має ще більш розгалужений ланцюг. Зазвичай між точками розгалуження міститься 10–12 глюкозних ланок, іноді навіть 6 (рис. 17). Умовно можна сказати, що розгалуженість макромолекули глікогену вдвічі більше, ніж амілопектину. Сильне розгалуження сприяє виконанню глікогеном енергетичної функції, так як тільки при наявності великого числа кінцевих залишків можна забезпечити швидке відщеплення потрібної кількості глюкози.

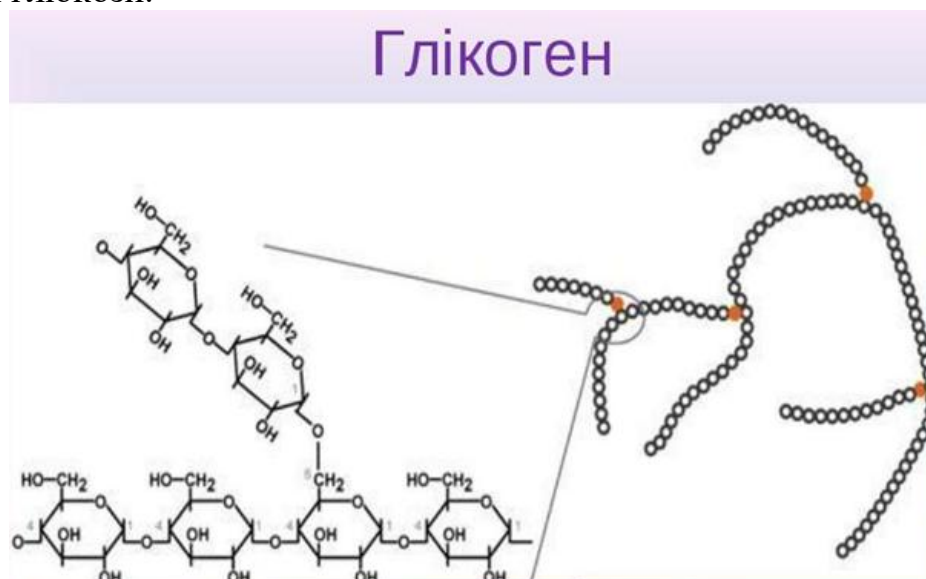


Рис. 17. Структура глікогену

Молекулярна маса глікогену надзвичайно велика. Вимірювання у глікогену, виділеного з дотриманням вимог безпеки, щоб уникнути розщеплення макромолекули, показали, що вона дорівнює 100 млн. Такий розмір макромолекул сприяє виконанню функції резервного вуглеводу. Так, макромолекула глікогену через великий розмір не проходить через мембрану і залишається всередині клітини, поки не виникне потреба в енергії.

Гідроліз глікогену в кислому середовищі протікає дуже легко з кількісним виходом глюкози. Це використовується в аналізі тканин на вміст глікогену.

Целюлоза. Високомолекулярний полісахарид, який входить до головної складової частини в рослинні клітини. Целюлоза – опорна тканина стінок всіх рослинних клітин. Целюлозою багаті грубі корми – сіно, солома, кукурудзяні качани, лузга насіння та ін.

Целюлоза – гомополісахарид, складається з довгих нерозгалужених ланцюгів, які утворені залишками молекул глюкози, що зв'язані між собою

β -1,4-глікозидним зв'язком.

Целюлоза не перетравлюється в шлунково-кишковому тракті людини, але має важливе фізіологічне значення.

β -Глікозидний зв'язок не руйнується травними ферментами, тому целюлоза не може служити їм поживною речовиною, хоча в певній кількості є необхідною для нормального харчування. У тварин, що мають симбіоз з мікроорганізмами (целюлозолітичних), останні виділяють ферменти, що розщеплюють целюлозу, тому такі тварини використовують клітковину в якості поживної речовини (жуйні, коні, кролики та ін.).

Лінійна структура целюлози пояснює утворення таких волокнистих матеріалів, як бавовна, льон.

Клітковина – волокниста дуже міцна речовина, без кольору, без запаху, не дає забарвлення з йодом, гарно горить, зовсім не розчинна у воді і органічних розчинниках. Целюлоза не дає реакції «срібного дзеркала».

Говорячи про застосування целюлози, не можна не сказати про те, що велика кількість целюлози витрачається для виготовлення різного паперу. Папір – це тонкий шар волокон клітковини, проклеєний і спресований на спеціальній папероробній машині.

Інулін – білий порошок, який легко розчиняється в гарячій воді і важко в холодній. Має солодкий смак. При гідролізі під дією кислот і ферменту інулази утворює D-фруктозу та невелику кількість глюкози (рис. 18).

Використовується як заміник крохмалю і цукру при цукровому діабеті. Має рослинне походження.

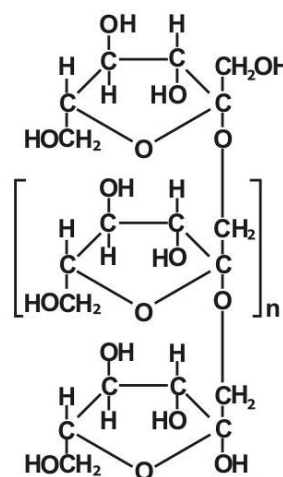


Рис. 18. Будова інуліну

Хітин (фр. chitine, від грец. chiton: хітон - одяг, шкіра, оболонка) – природна сполука з групи нітрогенвмісних полісахаридів. Хімічна назва: полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін, полімер із залишків N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних між собою β -(1,4)-глікозидними зв'язками.

Хітин нерозчинний у воді, стійкий до розбавлених кислот, лугів, спирту та ін. органічним розчинникам. Розчинний в концентрованих розчинах деяких солей (хлорид цинку, тіоціанат літію, солі кальцію).

При нагріванні з концентрованими розчинами мінеральних кислот руйнується (гідролізується), відщеплюючи ацетильні групи.

З хітину ракоподібних, а також з продуктів мікробіологічного синтезу одержують *хітозан*.

Хітозан, наявність якого особливо характерна для клітинних стінок деяких грибів, утворюється шляхом ферментативного N-деацетилювання хітину (рис. 19).



Рис. 19. Утворення хітозану

Водорозчинне похідне хітину, використовується у виробництві засобів для схуднення. Хітозан здатний певною мірою зв'язуватися з молекулами жиру в травному тракті. Жир, зв'язаний з хітозаном, не засвоюється і виводиться з організму. Хітозан застосовують як засіб, що сприяє зменшенню ваги, а також для покращення холестеринового обміну та перистальтики кишківника.

Хітозан має антибактеріальні, протигрибкові та антивірусні властивості.

Хітозан застосовують в якості корму для тварин, для виготовлення продуктів харчування і косметики, використовують в продуктах біомедицини, в сільському господарстві та для захисту оточуючого середовища (в Чорнобилі реактор замурували в тому числі і в хітозанову оболонку, оскільки він нейтралізує опромінення).

В аптечках військових часто є таблетка на основі хітозану. Вони приймають її, якщо можлива загроза попадання під шкідливе опромінення. Хітозан зв'язує вільні радіонукліди і виводить їх з організму людини.

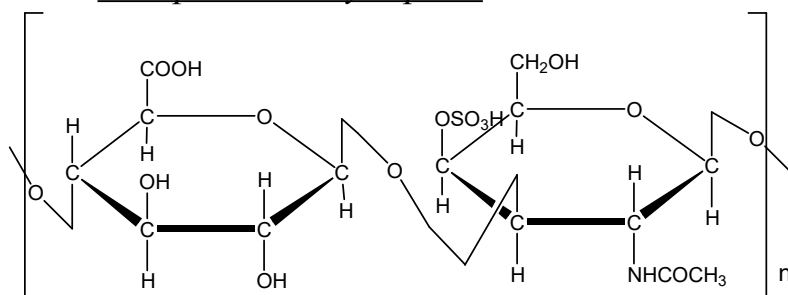
На основі волокнуутворюючої здатності хітину і хітозану були створені хірургічні шовні матеріали, які саморозсмоктуються. Їх використовують як замітники кровоносних судин, катетерів, шлангів. Хітозанові матеріали не викликають алергічних реакцій і не втрачають своєї міцності.

3. Гетерополісахариди. Окремі представники, їх значення

Хондроїтинсульфати. Вони складаються із залишків глюкуронової кислоти і N-ацетилгалактозаміну, з'єднаних β -глікозидними зв'язками, що чергуються в положенні (1 \rightarrow 4) та (1 \rightarrow 3).

Хондроїтинсульфати є ефірами сульфатної кислоти (сульфатами). Сульфатна група утворює ефірний зв'язок з гідроксильною групою N-ацетил-D-галактозаміну, що знаходиться або в 4-му, або в 6-му положенні. Відповідно розрізняють хондроїтин-4-сульфат і хондроїтин-6-сульфат. Молекулярна маса хондроїтин-сульфатів становить від 10000 до 60000 .

Хондроїтин-4-сульфат:

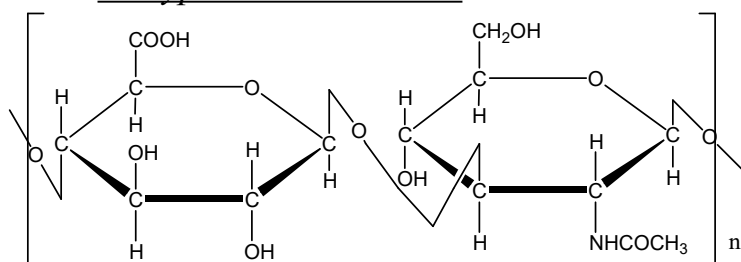


Хондроїтинсульфатна кислота – обов'язкова складова частина хрящів (до 40% сухої маси), кісток, основної речовини сполучної тканини, серцевих клапанів, стінок кровоносних судин, шкіри та ін. В організмі виконує опорні функції. Приймає участь в обміні іонів і регуляції надходження поживних речовин в клітини.

Гіалуронова кислота. Це гетерополісахарид, побудований із дисахаридних залишків, з'єднаних β (1 \rightarrow 4)-глікозидними зв'язками.

Дисахаридний фрагмент гіалуронової кислоти складається із залишків D-глюкуронової кислоти та N-ацетил-D-глюкозаміну, зв'язаних β (1 \rightarrow 3)-глікозидним зв'язком.

Гіалуроновою кислотою:



Гіалуронова кислота має велику молекулярну масу – (2-7) \times 10⁶. Гіалуронова кислота є хімічною основою склоподібного тіла ока, шкіри, суглобової рідини, пупкового канатика, блискучої оболонки яйцеклітини, капсул деяких мікробів, її багато в клітинах деяких пухлин. Розчини гіалуронової кислоти дуже в'язкі.

В тканинах виконує роль сполуки, що «склеює, цементує», слугує бар'єром, який оберігає клітини від проникнення в них мікробів та отруйних речовин, приймає участь в регуляції надходження в клітини води та інших сполук, як поліелектроліт регулює обмін іонів. Обмін гіалуронової кислоти порушується при багатьох патологічних станах: мікседемі, ревматизмі, бактеріальних інфекціях.

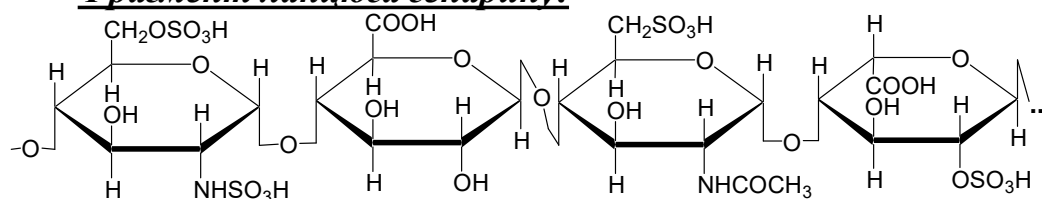
Хондроїтінсульфати і гіалуронова кислота містяться у зв'язаному вигляді з білками (глікопротеїни). Змішані біополімери, що містять вуглеводи, складають основу клітин і рідин тваринних організмів.

Біополімери, в структурі яких переважає полісахаридна частина відносяться до протеогліканів, білкова частина – до глікопротеїнів, ліпідна – до гліколіпідів.

Гепарин. У гепарині до складу повторюваних дисахаридних одиниць входять залишки D-глюкозаміну і D-глюкуронової кислоти. Дисахаридні фрагменти з'єднуються між собою $\alpha(1\rightarrow4)$ -глікозидним зв'язком.

Аміногрупа у більшості глюкозамінних залишків сульфатована, а у деяких з них – ацетильована. Крім того, сульфатні групи містяться в глюкозамінних залишках при С-6. За розрахунковими даними на один дисахаридний фрагмент доводиться 2,5 – 3 сульфатних групи. Молекулярна маса гепарину дорівнює 16000 – 20000.

Фрагмент ланцюга гепарину:



Гепарин – білий аморфний порошок, розчинний у воді, стійкий до нагрівання. В організмі виробляється тучними клітинами і частково базофілами. Пригнічує утворення тромбокінази та інактивує тромбін, знижує вміст в крові холестерину, знижує артеріальний тиск. Багато гепарину міститься в тканинах печінки (до 100 мг на 1 кг маси), дещо менше – в тканинах легенів, селезінки, щитовидної залози, м'язів. Натрієва сіль гепарину застосовується як антикоагулянт при переливанні крові і тромбозах. З тканин легень і аорти виділено гепаринсульфат.

4. Пектинові речовини. Будова, властивості і використання

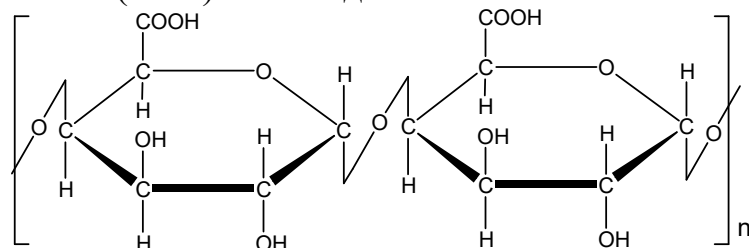
Пектинові речовини є похідними вуглеводів, містяться в плодах і овочах, і для них характерно желеутворення в присутності органічних кислот, що використовується в харчовій промисловості (желе, мармелад).

Процес отримання пектину з рослинних інгредієнтів полягає у

кислотній екстракції. Основою для отримання натурального загущувача може стати не тільки яблучна або бурякова маса, але і цитрусові. Для отримання порошку також використовують морські водорості та гарбуз.

В основі пектинових речовин лежить пектова кислота, яка є полігалактуроновою кислотою.

Пектова кислота складається із залишків D-галактуронової кислоти, пов'язаних $\alpha(1\rightarrow4)$ -глікозидним зв'язком.



У багатьох статтях та дослідженнях, що стосуються здоров'я, пектин називають санітаром організму. Також, він позитивно впливає на кишечник, виводить холестерин. Головна властивість пектину – покращення обміну речовин та його стабілізація.

Деякі пектинові речовини надають противиразкову дію і є основою ряду препаратів, наприклад плантаглюцид з подорожника.

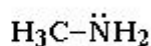
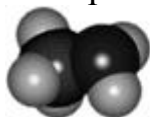
ЛЕКЦІЯ 15: АМІНИ

1. Визначення, класифікація, номенклатура та ізомерія амінів.
2. Фізичні властивості амінів.
3. Хімічні властивості амінів.
4. Поширення в природі та медико-біологічне значення амінів.

1. Визначення, класифікація, номенклатура амінів

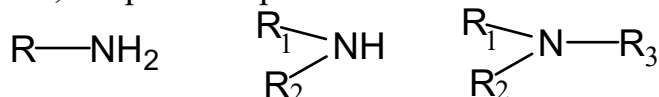
Амінами називаються органічні похідні амоніаку, в якому один, два або всі три атоми Гідрогену заміщені на вуглеводні радикали (насичені, ненасичені, ароматичні).

Найпростіший представник – метиламін:

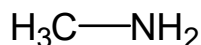


Аміни класифікують за наступними структурними ознаками:

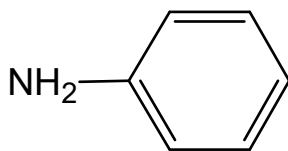
1. За кількістю радикалів, пов'язаних з атомом азоту, розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни.



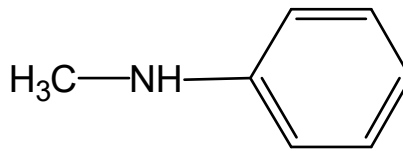
2. За характером вуглеводневого радикала аміни поділяються на аліфатичні (жирні), ароматичні та змішані (або жирноароматичні).



і а̀ò èèàì ³í



ò áí èèàì ³í
(àí ³è³í)



ì áò èèò áí èèàì ³í

3. За кількістю амінних груп розрізняють:

- ✓ моноаміни (містять одну групу $-\text{NH}_2$);
- ✓ діаміни (містять дві групи $-\text{NH}_2$, наприклад: путресцин і кадаверин утворюються в товстому відділі кишечника при гнильному розпаді білків і амінокислот), а також
- ✓ триаміни, тетрааміни і т.д.

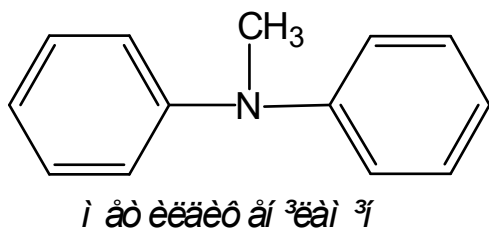
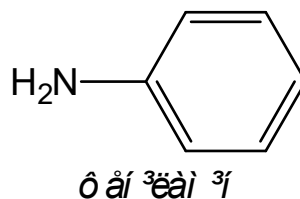
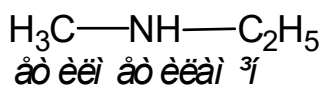
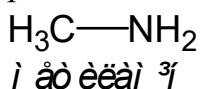
Номенклатура амінів

В більшості випадків назви амінів утворюють від назви вуглеводневих радикалів + суфікс *амін*.

Різні радикали перераховуються за алфавітом.

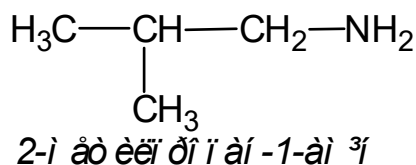
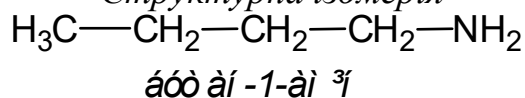
За наявності однакових радикалів використовують префікси *ди-* і *три-*

Приклади:

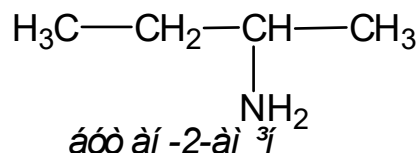
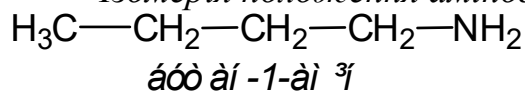


Ізомерія аліфатичних амінів

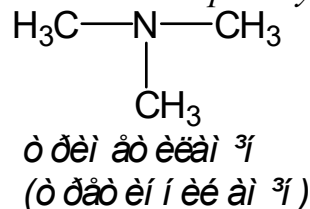
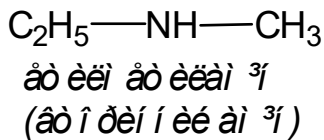
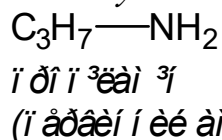
✓ Структурна ізомерія



✓ Ізомерія положення аміногрупи



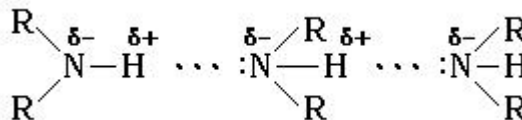
✓ Зумовлена кількістю алкільних замісників біля атома Нітрогену



2. Фізичні властивості амінів

Фізичні властивості

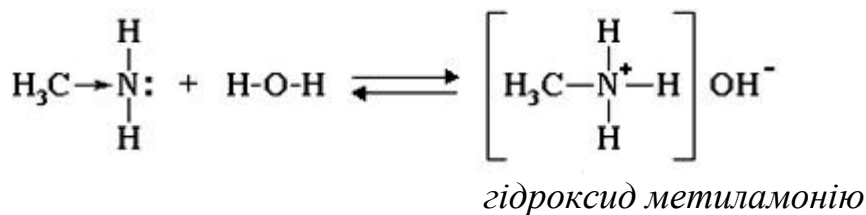
Зв'язок N—H є полярним, тому первинні і вторинні аміни утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки.



Асоціація амінів

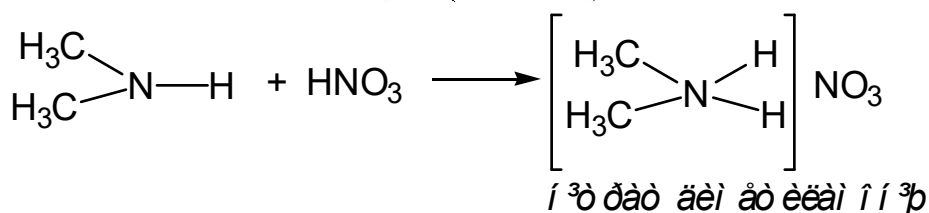
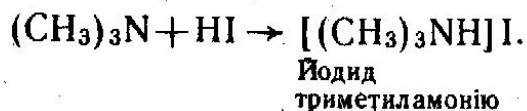
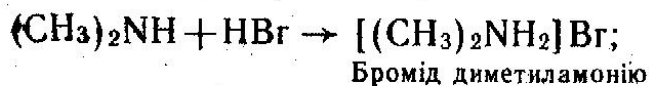
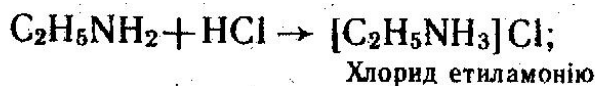
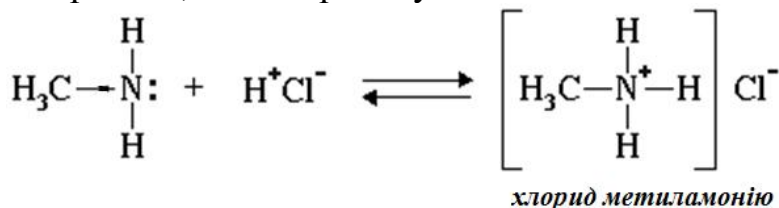
Це пояснює відносно високу температуру кипіння амінів в порівнянні з неполярними сполуками з такою ж молекулярною масою.

Третинні аміни не утворюють асоціюючих водневих зв'язків (відсутня група N—H). Тому їх температури кипіння нижчі, ніж у ізомерних первинних



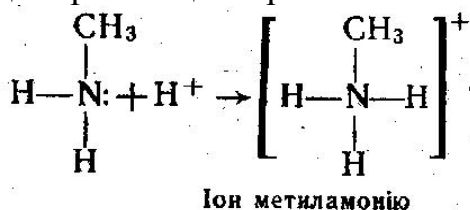
2. Для амінів характерні реакції приєднання, в результаті яких утворюються алкіламонійні солі.

Наприклад, аміни приєднують галогеноводні:



В результаті водні і неводні розчини цих солей проводять електричний струм.

Хімічний зв'язок у алкіламонійних сполуках ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом (як і в іоні амонію):

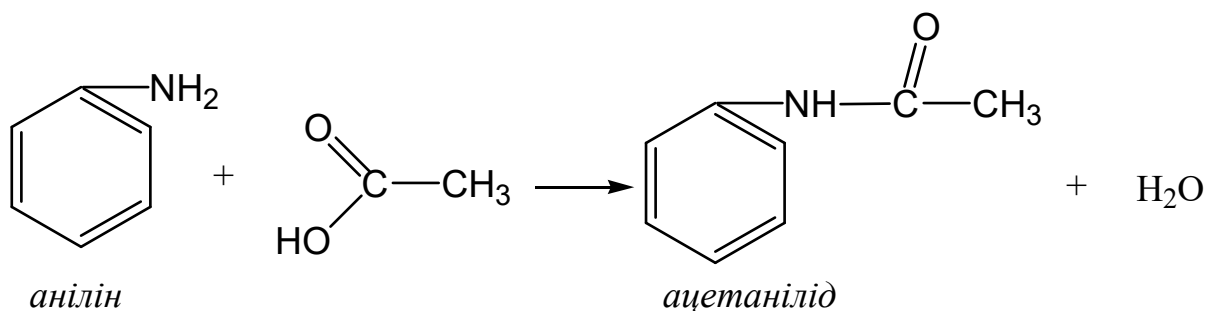
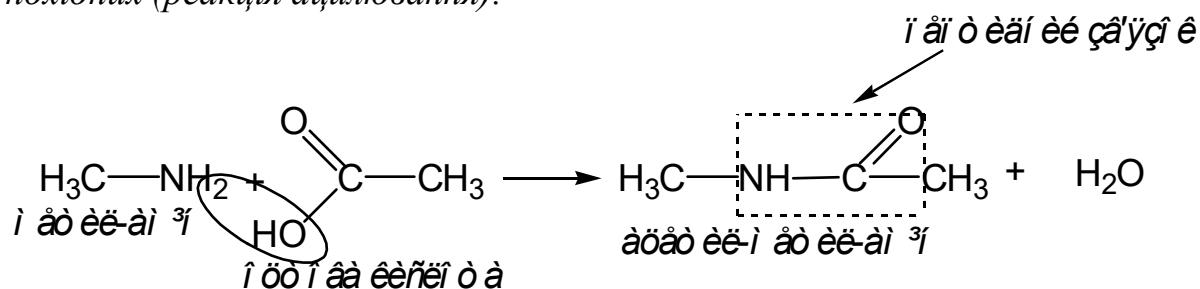


Солі амінів – тверді речовини, добре розчинні у воді. Луги (сильніші підстави) легко витісняють з них аміни:

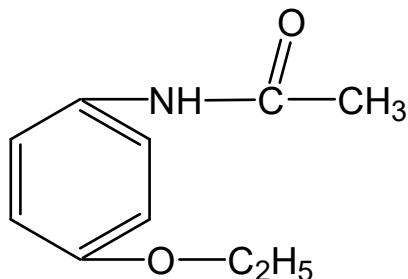


II. Реакції амінів як нуклеофільних реагентів (з карбоновими кислотами, альдегідами, кетонами)

1. Аміни взаємодіють з карбоновими кислотами з утворенням ацильних похідних (реакція ацилювання):

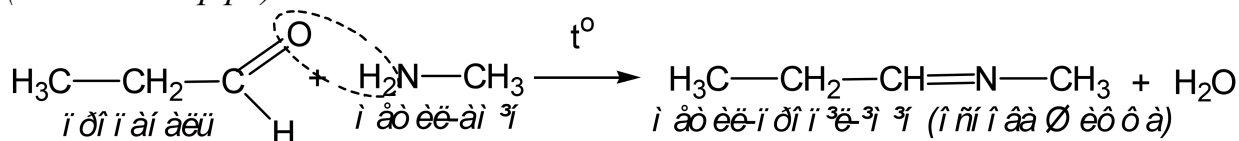


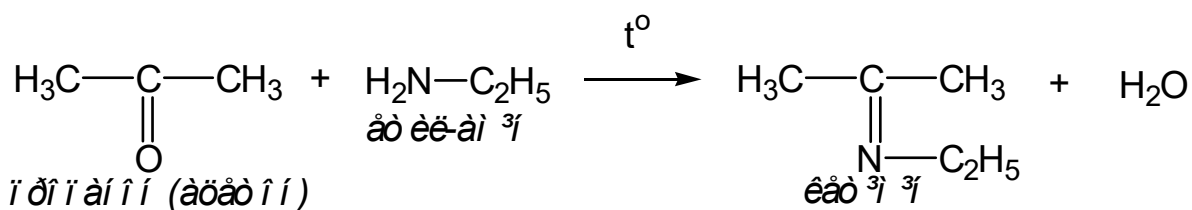
Ацетанілід – це ключовий попередник в синтезі лікарських засобів із групи сульфаніламідів. Сам ацетанілід був одним з перших синтетичних жарознижувальних засобів (антифебрин). Жарознижувочим фармпрепаратом, який є похідним ацетаніліду, є фенацетин:



Ацильні похідні амінів, що є за будовою амідами кислот, не проявляють лужні властивості. Вони є кристалічними речовинами з досить високими і чіткими точками плавлення і тому застосовуються для ідентифікації окремих амінів.

2. З альдегідами і кетонами первинні аміни утворюють альд- або кетіміни (основи Шиффа):

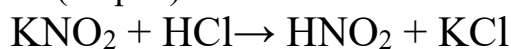




З альдегідами та кетонами реагують тільки первинні аміни.

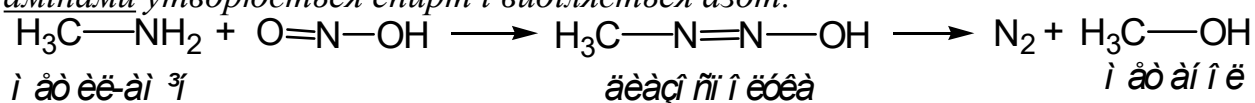
III. Взаємодія з нітритною кислотою

Нітритна кислота HNO_2 – нестійка сполука. Тому вона використовується тільки в момент виділення на холоді. Утворюється HNO_2 , як всі слабкі кислоти, при дії на її сіль (нітрит) сильної кислоти.

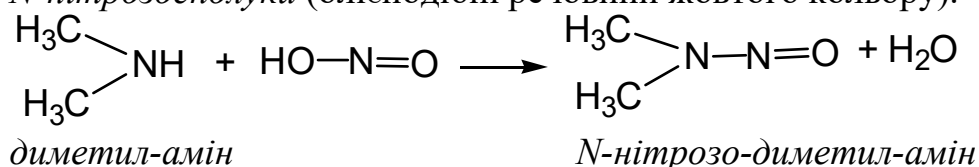


Будова продуктів реакції з нітритною кислотою залежить від характеру аміну. Тому дана реакція використовується для розпізнавання первинних, вторинних і третинних амінів.

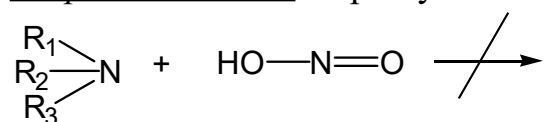
1. Первинні, вторинні і третинні аміни можна розрізнити, використовуючи азотисту кислоту HNO_2 . Під час взаємодії цієї кислоти з первинними амінами утворюється спирт і виділяється азот:



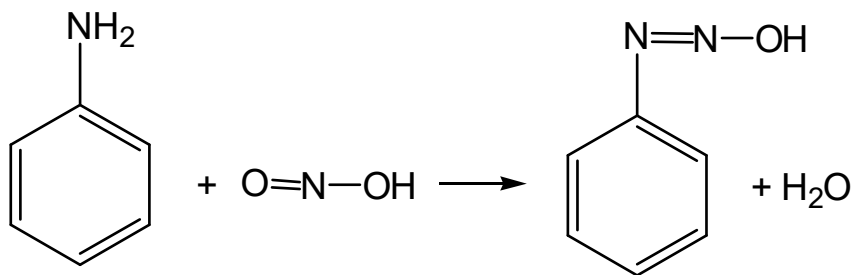
2. Вторинні аміни (аліфатичні і ароматичні) при дії HNO_2 перетворюються в *N*-нітрозосполуки (олієподібні речовини жовтого кольору).



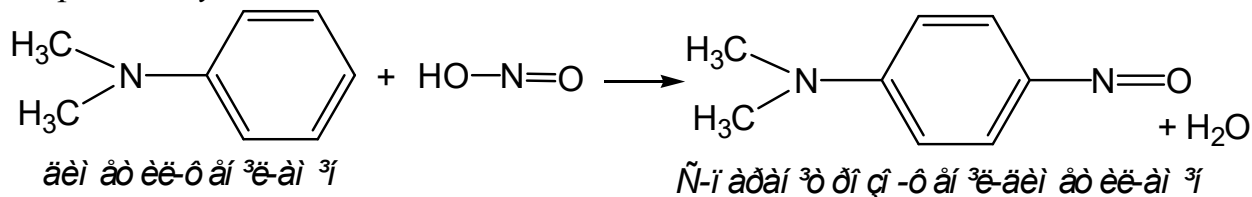
3. Третинні аміни не реагують з азотистою кислотою.



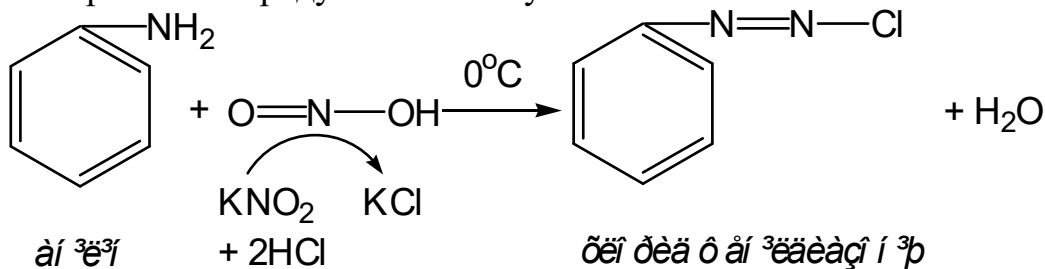
4. Ароматичні аміни з HNO_2 утворюють азосполуки.



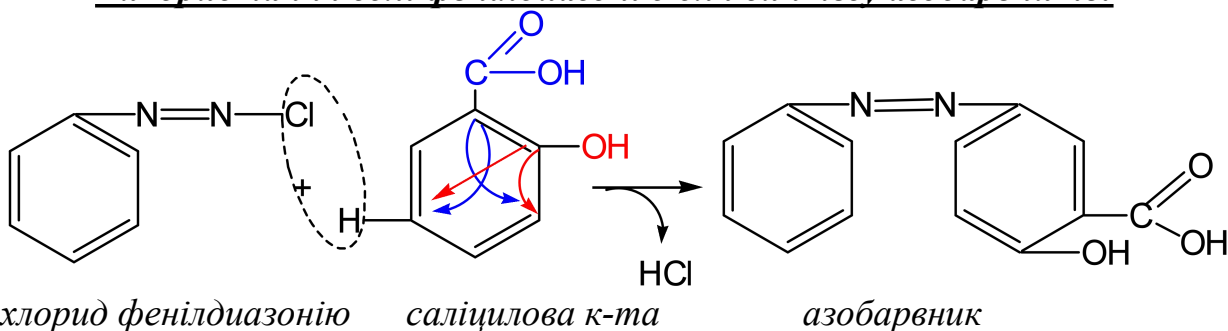
5. Третинні змішані аміни при дії нітритної кислоти утворюють пара-нітрозосполуки.



6. Практичне значення має реакція аніліну з нітратною кислотою при температурі близько 0°C. В результаті цієї реакції утворюються солі діазонію (арилдіазонієві солі), які використовуються при синтезі азобарвників та ряду інших сполук.



Використання солі фенілдіазонію для синтезу азобарвників:



Хромофорні групи (надають забарвлення).

- N=N- азогрупа
- N=O нітрозогрупа
- NO₂ нітрогрупа

Серед похідних амінів, що відіграють ключову роль у життєдіяльності організмів, слід зазначити перш за все амінокислоти і гетероциклічні аміни, що входять до складу нуклеїнових кислот.

Медико-біологічне значення амінів

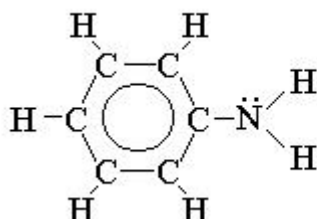
В організмі *біогенні* аміни утворюються шляхом декарбоксилювання α -амінокислот.

Анілін знаходить широке застосування в якості напівпродукту у виробництві барвників, вибухових речовин та лікарських засобів (сульфаніламідні препарати) (рис. 21).

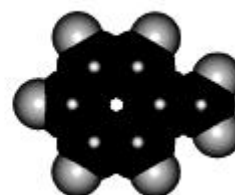


Рис. 21. Застосування аніліну

Анілін представляє собою безколірну маслянисту речовину з характерним запахом. На повітрі швидко окиснюється та набуває червоно-бурого кольору. Отруйний.



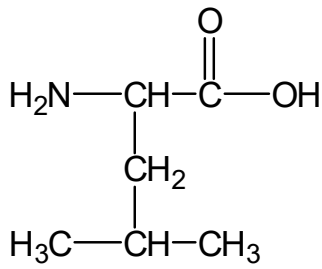
Структурна формула



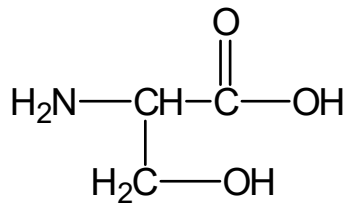
Модель молекули

Він знаходить широке застосування як напівпродукт у виробництві барвників, вибухових речовин і лікарських засобів (сульфаніламідні препарати). Анілін є безбарвною маслянистою рідиною з характерним запахом ($t_{\text{кип.}} 184^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл.}} -6^{\circ}\text{C}$). На повітрі швидко окиснюється і набуває червоно-бурого забарвлення. Отруйний.

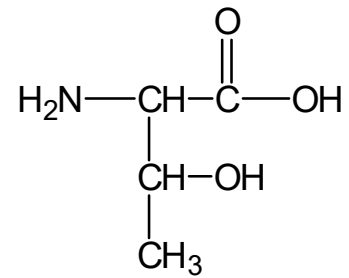
Для аніліну характерні реакції як по аміногрупі, так і по бензеновому кільцю. Особливості цих реакцій обумовлені *взаємним впливом* атомів. З одного боку, бензенове кільце послаблює основні властивості аміногрупи порівняно до аліфатичних амінів і навіть до аміаку. З іншого боку, під впливом аміногрупи бензенове кільце стає більш активним в реакціях заміщення, ніж бензен.



Ēáéòèí,
α-àì ʒíí ʒçí èàì ðííí àà èèñèí ò à

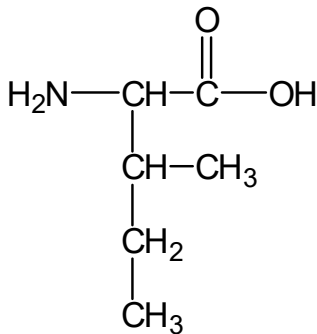


Ñáðèí, α-àì ʒíí-
β-ããðí èñèí ðíí ʒííí àà èèñèí ò à

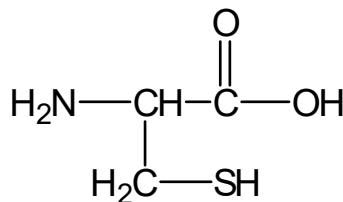


Òbáí í ʒí, α-àì ʒíí-
β-ããðí èñèí àñèýí à èèñèí ò à

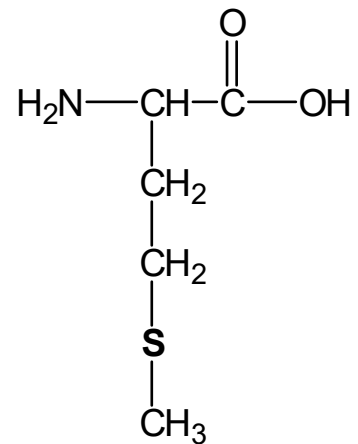
Сульфурвмісні амінокислоти



ʒçí èáéòèí, α-àì ʒíí-
β-ì àð èéáàèáðʒáíí àà èèñèí ò à

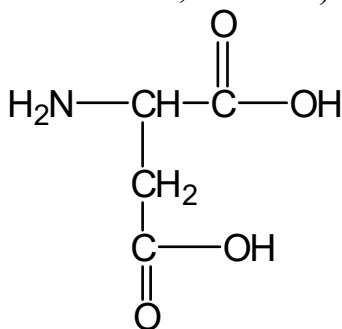


Öèñò áĵ, α-àì ʒíí-
β-ì áðèàì òíí ðíí ʒííí àà èèñèí ò à

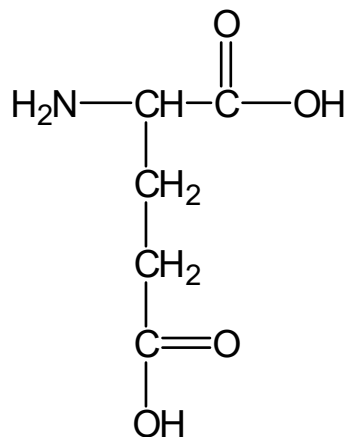


Ì àð ʒíí ʒí, α-àì ʒíí-
γ-ì àð èèò ʒíí àñèýí à èèñèí ò à

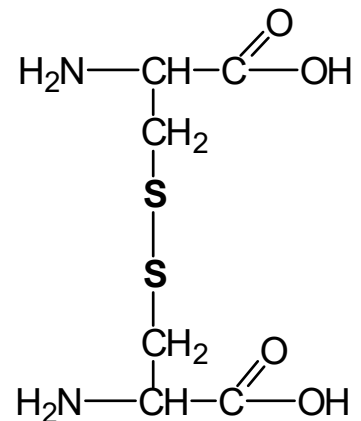
II. Моноамінодикарбонові амінокислоти (містять 2 – COOH, 1 – NH₂)



Àñí àðáãíí í àà,
àì ʒíí ýí ò áðí à èèñèí ò à

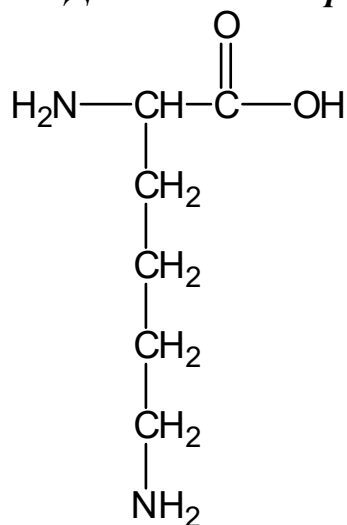


Ăéòò àì ʒíí àà, α-àì ʒíí-
ãéòò áðí àà èèñèí ò à

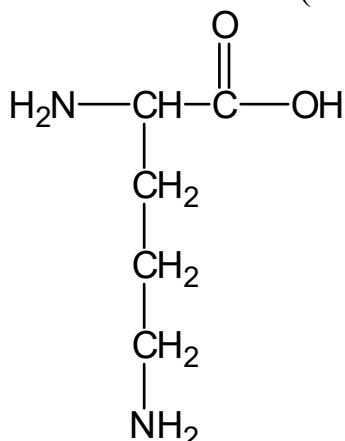


Öèñò ʒí (Öèñ-S-S-Öèñ),
β,β'-àèò ʒí áʒñ-
α-àì ʒííí ðíí ʒííí àà èèñèí ò à

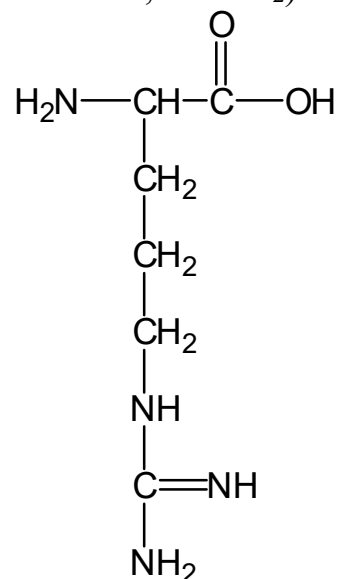
III. Діаміномонокарбонові амінокислоти (містять 1 – COOH, 2 – NH₂)



Е³çèí, α,ε-äèàì ³íí -
èàì ðí í í äà èèñèí ò à

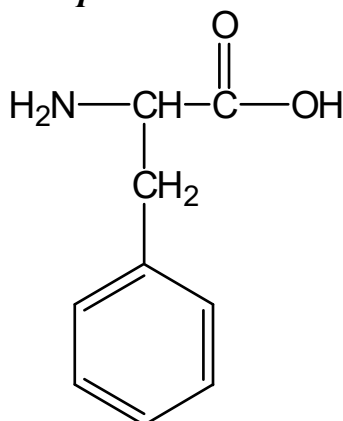


Í ðí ³ò èí, α,σ-äèàì ³íí -
äàèäð³àí í äà èèñèí ò à

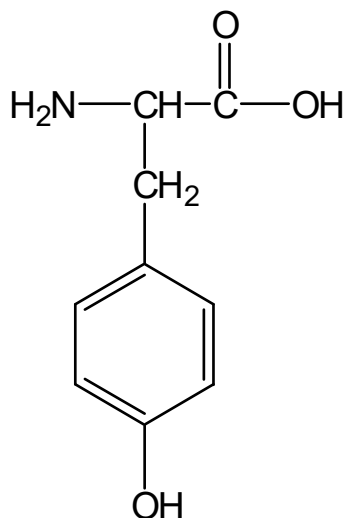


Äðäí ³í, α-àì ³íí-β-äòàí ³èèí í -
äàèäð³àí í äà èèñèí ò à

IV. Ароматичні амінокислоти

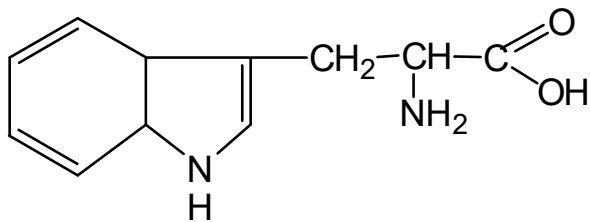


Óàí ³èäèàì ³í, α-àì ³íí -
β-ò àí ³èí ðí í ³íí äà èèñèí ò à

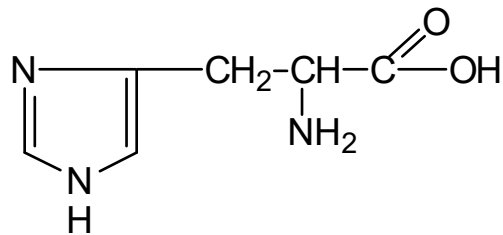


Óðí çèí, α-àì ³íí-β-äòàí èñè-
ò àí ³èí ðí í ³íí äà èèñèí ò à

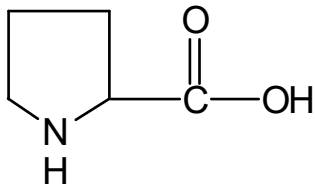
V. Гетероциклічні амінокислоти



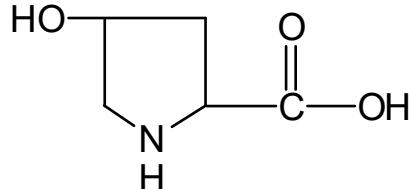
Триптофан, α -аміно- β -аміноетер до а



Гістидин, α -аміно- β -аміноетер до а



Пролін, α -аміноетер до а



Гідроксипролін, β -аміно- α -аміноетер до а

Номенклатура

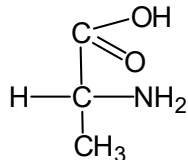
В номенклатурі амінокислот частіше використовують тривіальні назви. В біохімії використовують скорочення з трьох літер тривіальних назв (Вал, Тре, Сер, Орн, Про).

2. Фізичні та хімічні властивості амінокислот

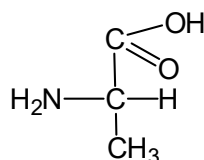
Фізичні властивості

Амінокислоти – представляють собою кристалічні речовини з високими (вище 250°C) температурами плавлення, які мало відрізняються в індивідуальних амінокислотах і тому не є характерними. Амінокислоти добре розчинні в воді і нерозчинні в органічних розчинниках, чим вони схожі на неорганічні сполуки. Більшість амінокислот мають солодкий смак.

Разом з ізомерією, що обумовлена будовою вуглецевого скелету та положенням функціональних груп, для α -амінокислот характерна оптична (дзеркальна) ізомерія. *Всі α -амінокислоти, крім гліцину, оптично активні.* Наприклад, аланін має один асиметричний атом Карбону, а значить, існує у вигляді оптично активних енантіомерів:



D-аланін



L-аланін

В організмі всі α -амінокислоти *L*-ряду. *D*-амінокислоти отримують синтетичним шляхом. *D*-амінокислоти зустрічаються в небілкових компонентах грибів, синтезуються мікроорганізмами. В організмі

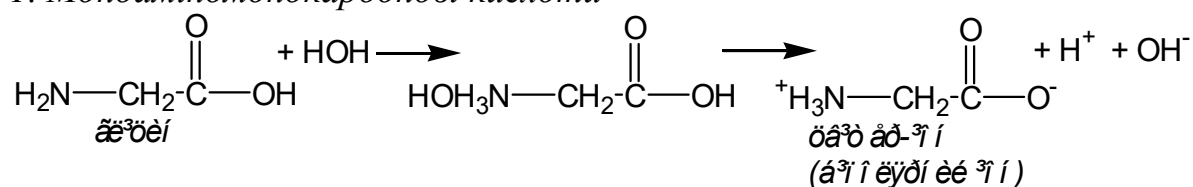
D-амінокислоти знешкоджуються і виводяться з організму. На них не діють ферменти.

Хімічні властивості

Амінокислоти маючи в своєму складі $-\text{COOH}$ та $-\text{NH}_2$ проявляють властивості і кислот і лугів, тобто амінокислоти – це амфотерні органічні речовини.

I. Дисоціація амінокислот

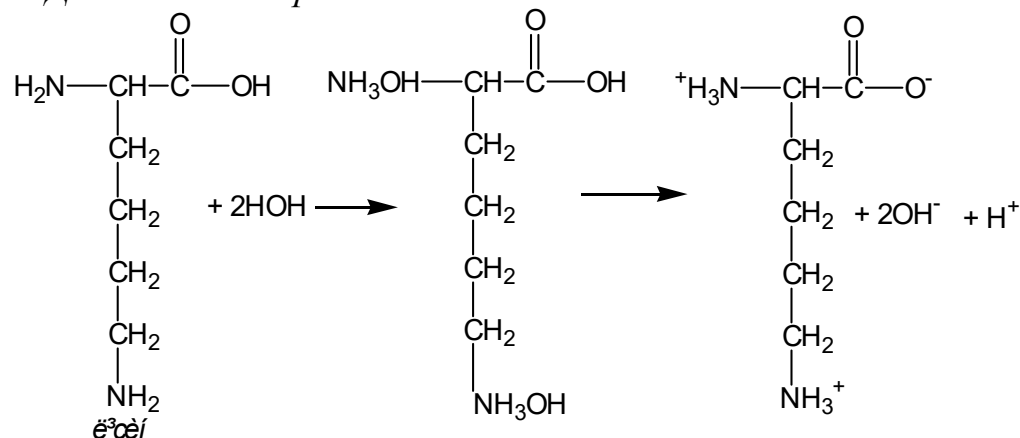
1. Моноаміномонокарбонові кислоти



Білки, у складі яких переважає такий тип кислот, називаються *нейтральними*, рН розчинів яких ≈ 7 .

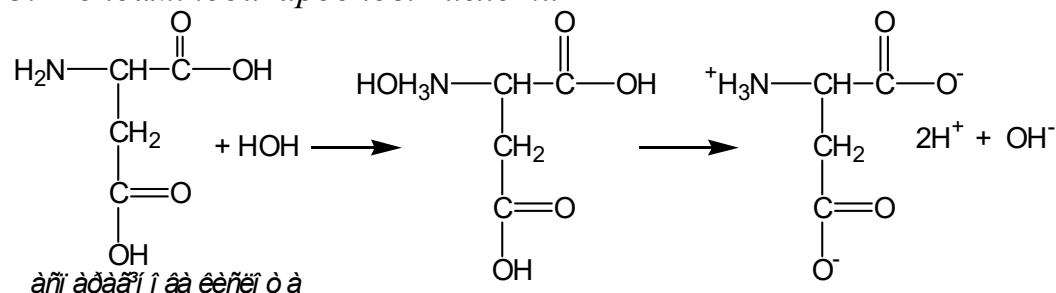
Цвітер-іон – це іон, в якому одночасно існують два протилежних заряди.

2. Діаміномонокарбонові кислоти



Білки, у складі яких переважає такий тип кислот, називаються *лужними*, середа лужна, рН > 7 .

3. Моноамінодикарбонові кислоти

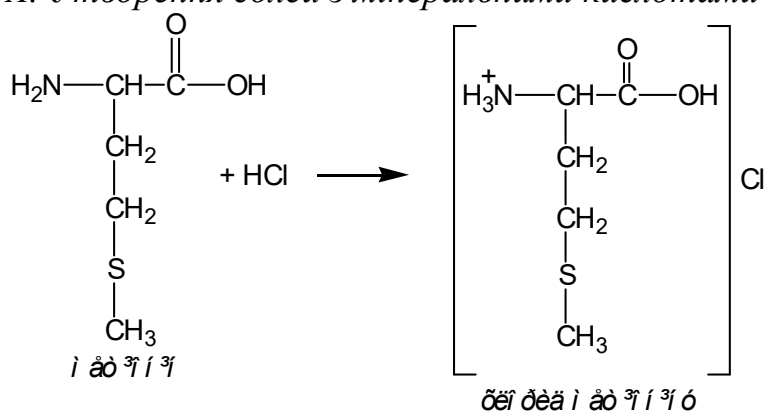


Білки, у складі яких переважно знаходяться дикарбонові кислоти, називаються *кислими*, середа кисла, рН<7.

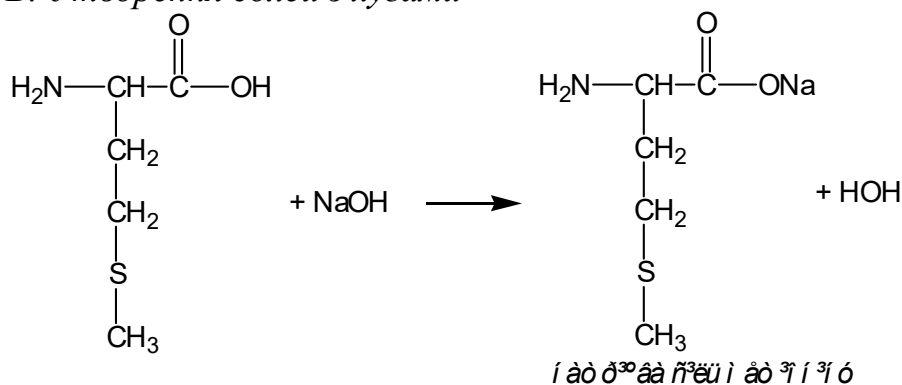
Оскільки амінокислоти амфотерні речовини, вони здатні реагувати як з кислотами, так і з основами, тобто здатні підтримувати сталість середовища, при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот і сильних основ. Амінокислоти проявляють буферну дію, та відповідно білки теж проявляють буферність.

II. Амфотерність амінокислот

A. Утворення солей з мінеральними кислотами

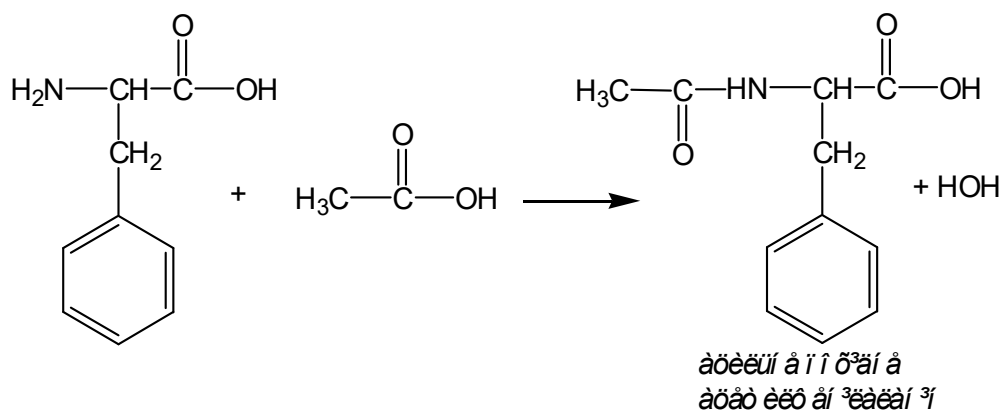


B. Утворення солей з лугами

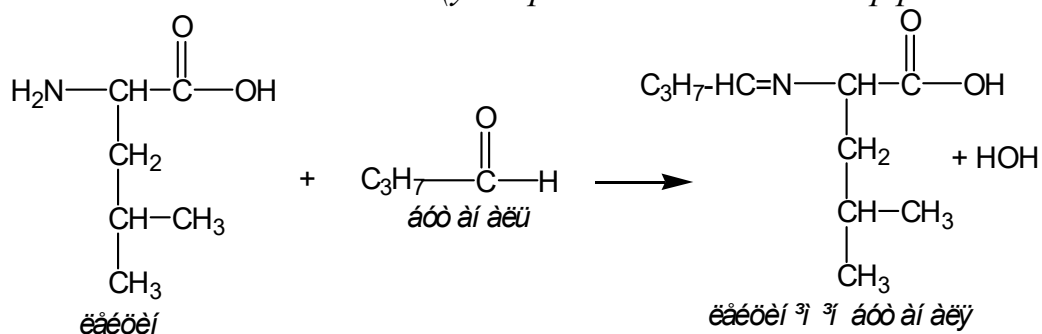


III. Амінні властивості

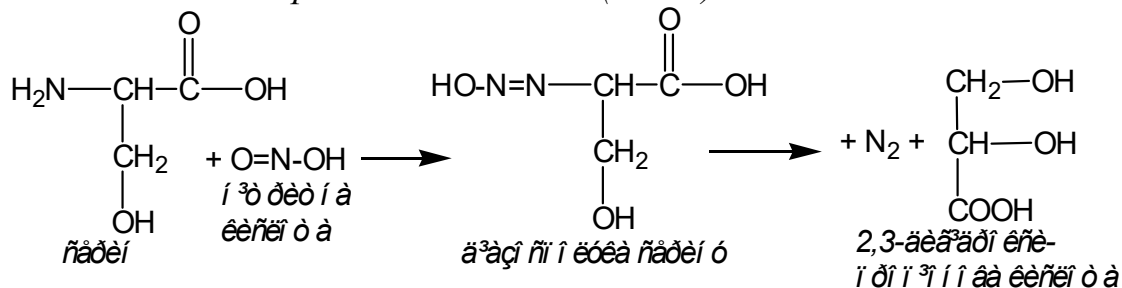
1. Взаємодія з амінокислотами (реакція ацилювання)



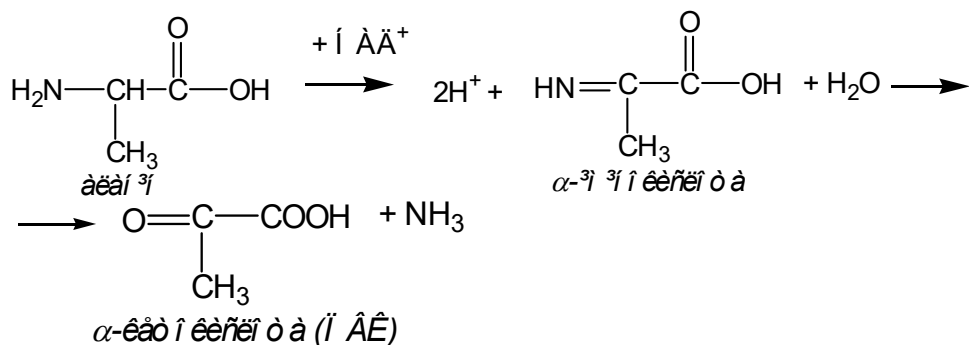
2. Взаємодія з альдегідами (утворюються основи Шиффа – альдіміни)



3. Взаємодія з нітритною кислотою (HNO₂)



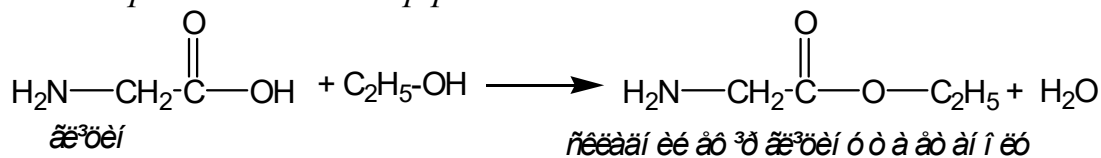
Ця реакція лежить в основі кількісного визначення вмісту амінокислот (метод Ван-Слайка). За обсягом виділеного N₂ визначають вміст амінокислот. Це один з видів дезамінування амінокислот. В організмі α - амінокислоти підлягають окисному дезамінуванню під дією ферментів оксидаз та коферменту НАД⁺.



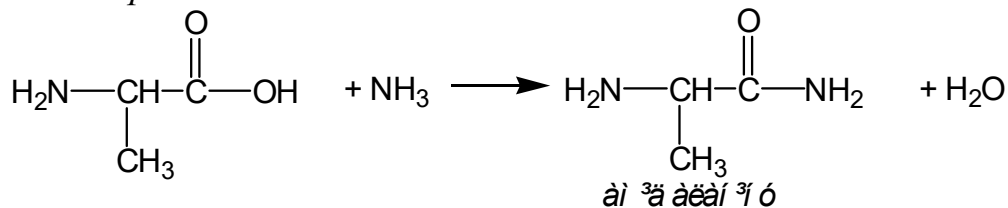
IV. Реакції по карбоксилу

Подібно незаміщеним карбоновим кислотам, амінокислоти за рахунок карбоксильної групи утворюють різні похідні: складні етери, галогенангідриди, амідни та ангідриди.

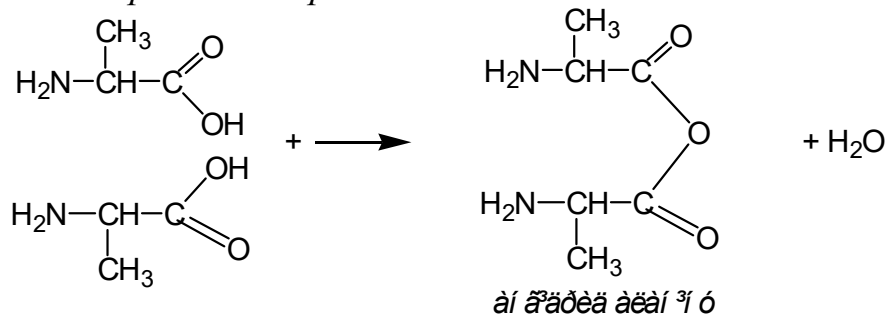
1. Утворення складних ефірів

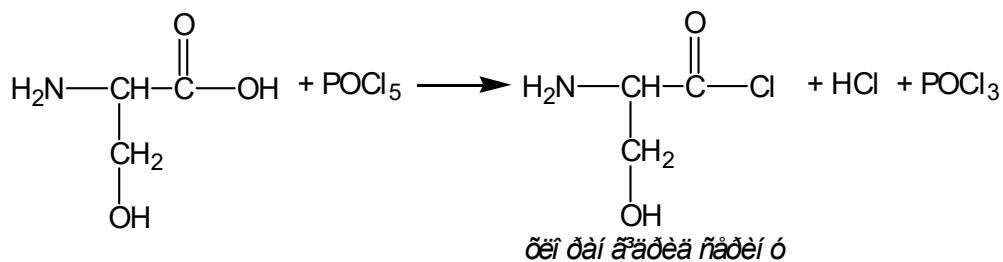


2. Утворення амідів



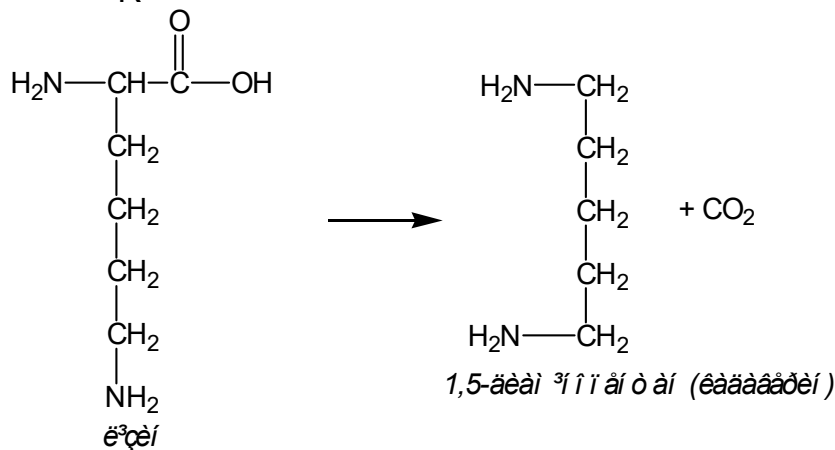
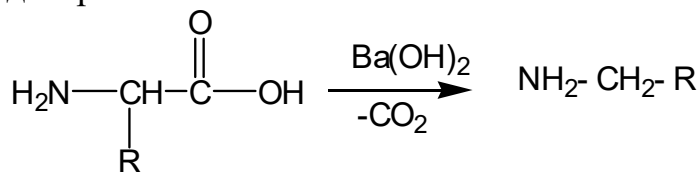
3. Утворення ангідридів



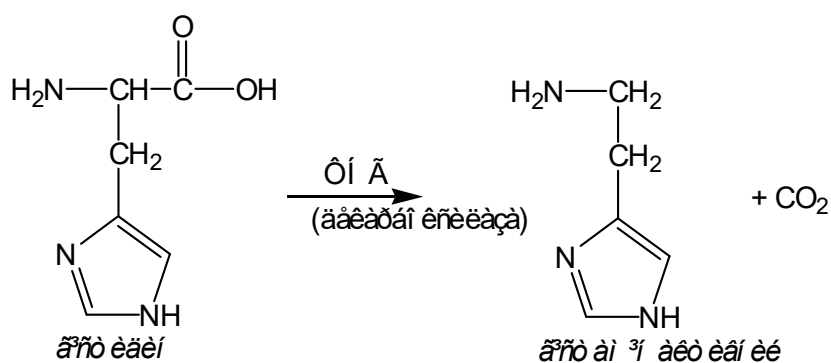


V. Декарбоксілування амінокислот

У зв'язку із впливом NH₂ (аміногрупи) α-амінокислоти легко декарбоксілюються:



Кадаверин утворюється в товстому відділі кишечника при гнитті білків.

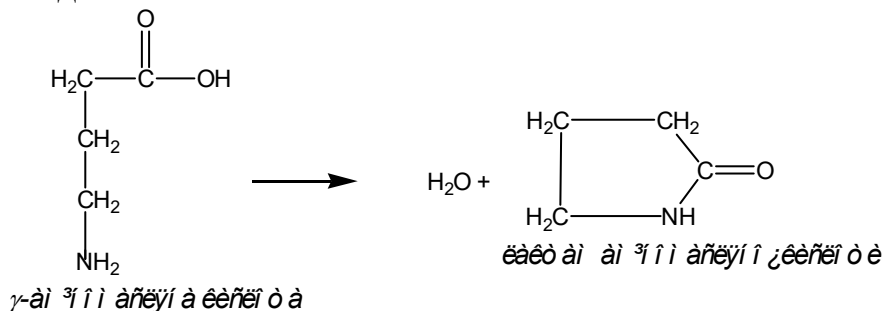


Амін у великих кількостях утворюється в місцях запалень, викликає розширення кровоносних судин, сприяє припухлості та почервонінню. Протизапальні препарати спрямовані на його зв'язування. Утворюється при багатьох алергічних реакціях.

VI. Специфічні властивості амінокислот

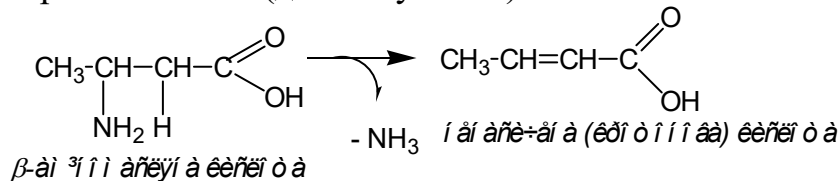
Різне розташування карбоксильних та аміногруп в молекулах амінокислот надає їм деякі відмінні властивості:

1. В γ - та δ -амінокислотах можливо внутрішньомолекулярна взаємодія карбоксилу і аміногрупи з виділенням води (внутрішньомолекулярне ацилювання аміногрупи). При цьому утворюються внутрішні циклічні амідни – лактами.

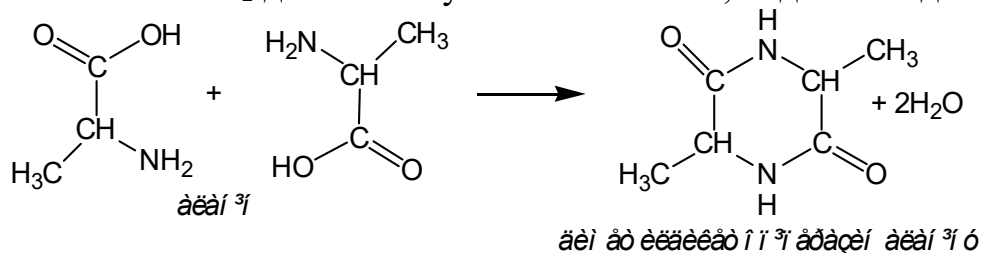


ГАМК – метаболіт утворюється в нервовій тканині, служить для регулювання швидкості провідності нервових імпульсів (природний транквілізатор).

2. β -Амінокислоти при нагріванні перетворюються в ненасичені кислоти втрачаючи NH_3 (дезамінування):



3. α -Амінокислоти – при нагріванні утворюють циклічні сполуки типу діамінів, які називають *дикетоніперазинами*. У взаємодію вступають $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ двох молекул α -амінокислот, виділяючи дві молекули води:



VII. Утворення поліпептидів

α -Амінокислоти можуть взаємодіяти одна з одною (карбоксильна група однієї амінокислоти з аміногрупою іншої амінокислоти) з утворенням поліпептидів (поліпептидного ланцюга амінокислот).

- ✓ Амінокислоти обумовлюють ріст і розвиток тварин, рівень їх продуктивності.
- ✓ Синтезуються штучно, використовуються, як кормові і харчові добавки до раціонів людини і тварин (додавання натрієвої солі глютамінової кислоти (глутамат натрію) надає ряду продуктів м'ясний смак).
- ✓ Приймають участь у передаванні нервових імпульсів (гліцин, глютамінова кислота).
- ✓ Утворюють аміни (гістамін, ГАМК), що виконують регуляторну функцію.
- ✓ Кількісні зміни та порушення обміну амінокислот викликають захворювання.

ЛЕКЦІЯ 17: ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

1. Гетероциклічні сполуки, визначення.
2. П'ятичленні гетероцикли з одним та двома гетероатомами.
3. Шестичленні гетероцикли з одним та двома гетероатомами.
4. Нуклеїнові кислоти.

1. Гетероциклічні сполуки, визначення

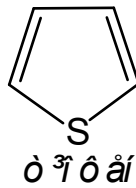
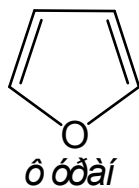
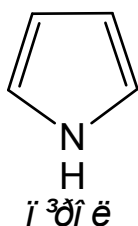
Гетероциклічні сполуки – органічні речовини, що містять в своїх молекулах цикли, в утворенні яких окрім атомів Карбону приймають участь атоми інших елементів (гетероатоми).

Гетероцикли можуть бути утворені трьома, чотирма, п'яти, шести та більшою кількістю атомів. Однак відповідно теорії напруги гетероциклічні групи з трьох і чотирьох атомів малостійкі. Найбільш міцні і тому найчастіше зустрічаються п'ятичленні і шестичленні гетероцикли.

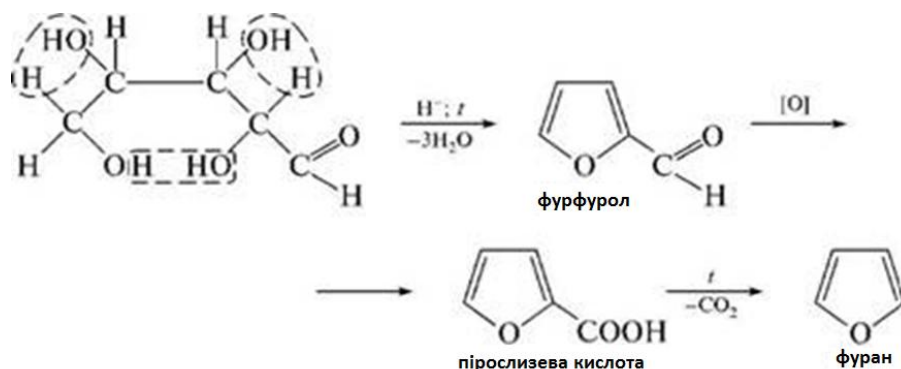
2. П'ятичленні гетероцикли з одним та двома гетероатомами

Класифікація і номенклатура

А. П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом



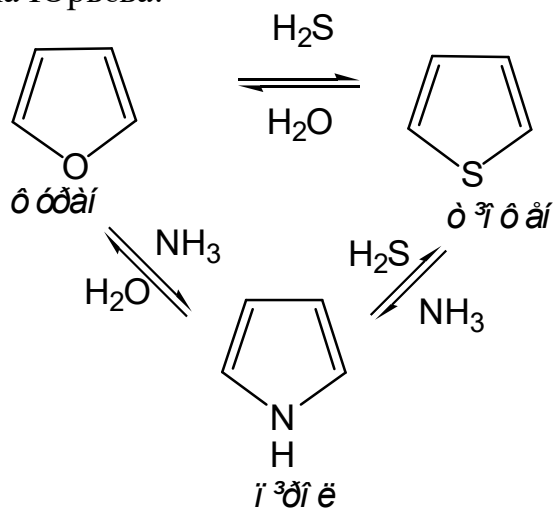
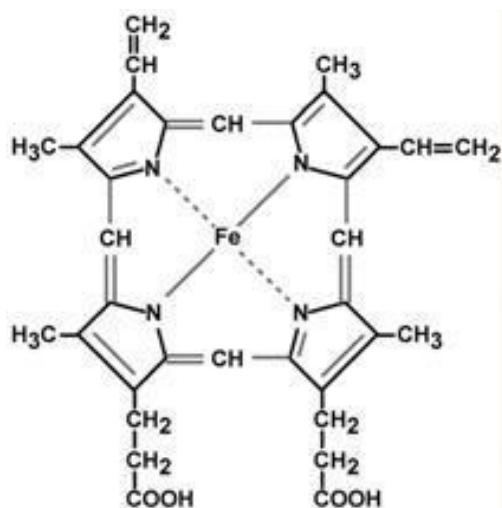
Фуран отримують при нагріванні відходів деревини з сульфатною кислотою. В деревині містяться пентози, які при дії сульфатної кислоти перетворюються у фурфурол – фуран.



Тіофен утворюється при переробці кам'яно-вугільної смоли.

Пірол – при переробці знежирених кісток.

Пірол, фуран і тіофен здатні перетворюватися один в одного в реакціях цикла Юрьєва:



Найбільш важливим є кільце пірола, яке входить до складу хлорофілу і гемоглобіну.

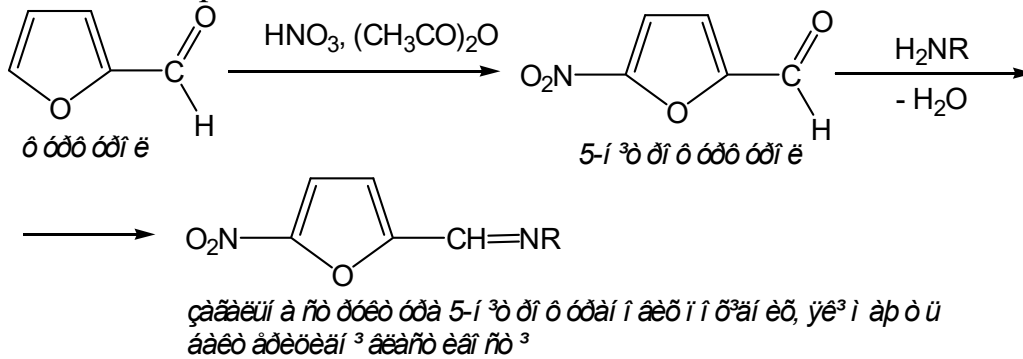
Гем – структура, що включає порфіринове кільце (що складається з 4 пірольних кілець) і іона Fe^{2+} . Залізо зв'язується з порфіриновим кільцем двома координаційними та двома ковалентними зв'язками (рис. 22).

(Fe в гемоглобіні, Mg в хлорофілі, Co у вітаміні B₁₂).

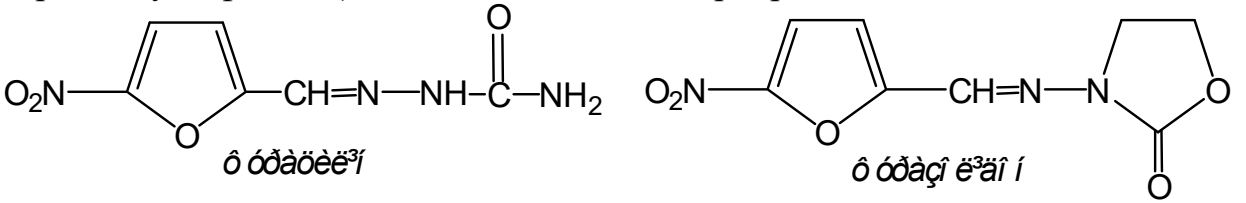
Рис. 22. Будова гему

Медико-біологічне значення похідних фурану

З фурфуролу отримують 5-нітропохідні фуранового ряду, які мають сильні бактерицидні властивості.



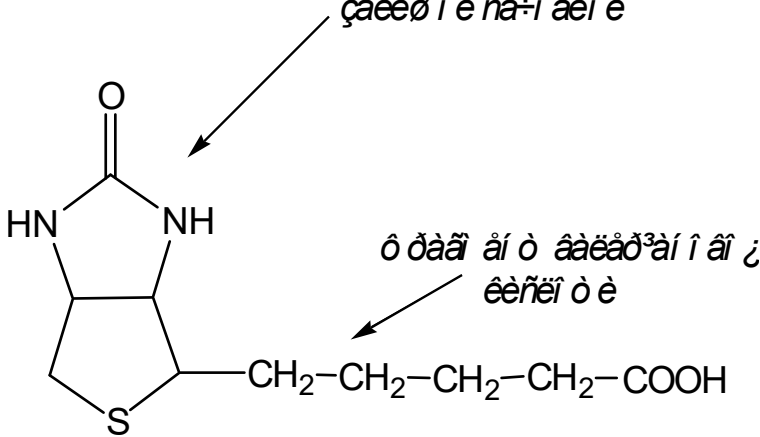
Найбільш часто використовують лікарські засоби цього типу – фурацилін і фуразолідон. Вони ефективні при гнійно-запальних процесах (дизентерії, черевному тифі та ін.), що викликаються мікроорганізмами.



Медико-біологічне значення похідних тіофену

Похідні тіофену входять до складу іхтіолової мазі, яка виявляє протизапальну, антисептичну і місцеву знеболювальну дію.

Біотин (вітамін H) є похідним тетрагідротіофену. Відсутність біотину в їжі призводить до порушення обміну білків і жирів в організмі і веде до шкірних захворювань.



Себорея (лат. sebum (сало) і грец. ρεω (текти)) – хворобливий стан шкіри, обумовлений підвищеним саловиділенням внаслідок порушення

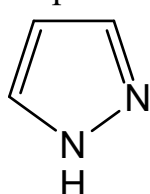
нервової та нейроендокринної регуляції функцій сальних залоз шкіри (рис. 23).



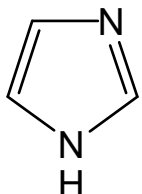
Рис. 23. Себорейний дерматит

Б. П'ятичленні гетероцикли з двома гетероатомами

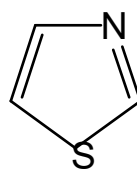
Група азолів – кільця, що мають декілька гетероатомів, один з яких Нітроген.



і 3ààçî ë



3î 3äàçî ë



ò 3àçî ë

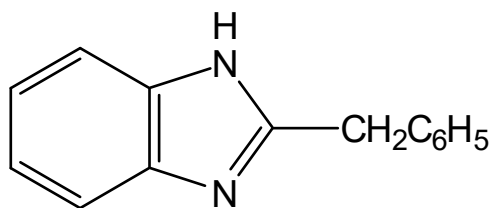
Ці гетероцикли містяться в багатьох складних природних і синтетичних сполуках, є цінними лікарськими речовинами, вітамінами і т.п.

Медико-біологічне значення похідних імідазолу

Важливими представниками цієї групи похідних є амінокислота *гістидин* і продукт її декарбоксілювання – *гістамін*.

Імідазольні цикли зустрічаються в складі деяких алкалоїдів (*пілокарпіну*).

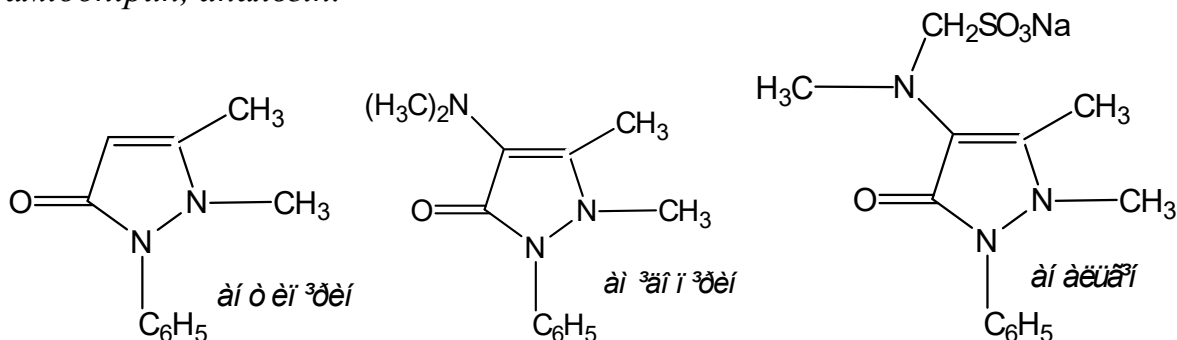
Конденсований гетероцикл (*бензімідазол*) – входить до складу ряду природних речовин, зокрема вітаміну В₁₂ (в його нуклеотидну частину), а також до складу лікарських засобів, наприклад *дибазолу* (2-бензілімідазол), що знижує артеріальний тиск.



2-ááí çèé³í ³ääçí ë
(äèääçí ë)

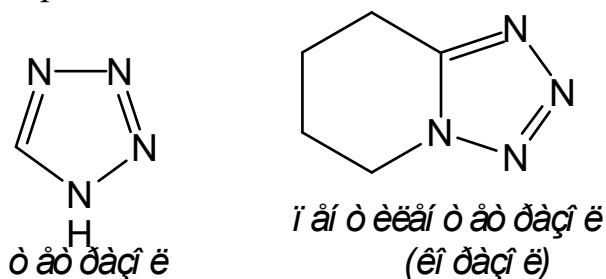
Піразол. Це сполука – ізомер імідазолу. Похідні піразолу в природі не виявлені. Найбільш відомим похідним піразолу є *піразолон*.

На основі піразолону створені відомі лікарські засоби – *антипірин*, *амідопірин*, *анальгін*.



Антипірин є одним з перших синтетичних жарознижувальних, болезаспокійливих і заспокійливих засобів. До недавнього часу використовувався і *амідопірин*. *Анальгін* є сульфопохідним амідопірину. По активності та швидкості дії перевершує амідопірин і антипірин.

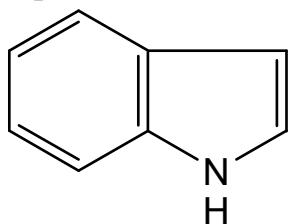
Тетразол. Це сполука, яка є найбільш відомим представником гетероциклів з чотирма гетероатомами Нітрогену. Похідне тетразолу – пентилентетразол (*коразол*) – застосовується в медичній практиці як стимулятор центральної нервової системи.



Група індолу

Індол представляє собою конденсовану систему, що складається з бензолу і піролу. Входить до складу амінокислоти триптофан, а також продуктів його

перетворення в організмі (скатол, серотонін). Входить до складу рослинного барвника індиго, античного пурпуру з равликів.



Біологічно активні похідні індолу

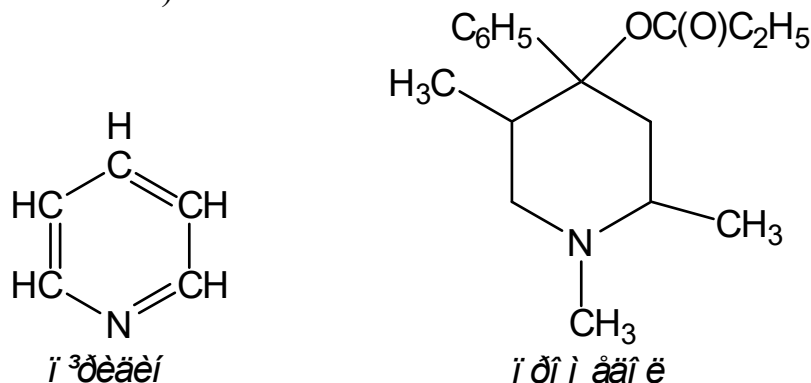
Триптофан – входить до складу білків і поліпептидів рослинних і тваринних організмів. Важливим напрямком в метаболізмі триптофану є утворення *серотоніну*, який є одним з нейромедіаторів головного мозку. Порушення його нормального обміну в організмі веде до шизофренії. У нормі серотонін окиснюється і виводиться з сечею.

Синтетичний лікарський засіб індольного ряду – *α-метилтриптамін (індопан)* – сполука, що надає антидепресивну та психоактивуючу дію.

3. Шестичленні гетероцикли з одним та двома гетероатомами

В. Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

В природі кільце *піридину* входить до складу вітаміну В₅ і В₆. Кільце піридину є складовою частиною нікотину, анабазину, отруйних сполук та речовин, які використовуються в якості інсектицидів (засобів для боротьби з комахами).



Піридин легко гідрується воднем, в результаті утворюється гексагідропіридин – *піперидин*.

Піперидинове кільце входить до складу одного з найбільш ефективних анестетиків – *промедолу*.

Алкалоїди групи піридину і піперидину

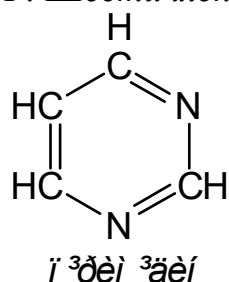
Нікотин – алкалоїд, який міститься в листках тютюну і махорки у вигляді солей з яблучною та лимонною кислотами.

На повітрі легко окиснюється киснем і набуває темно-жовте забарвлення.

Нікотин – один з найбільш токсичних алкалоїдів. Летальна доза для людини становить близько 40 мг, в малих концентраціях збуджує центральну нервову систему і підвищує кров'яний тиск. У курців частіше виникає злоякісне утворення верхньої губи і органів дихання.

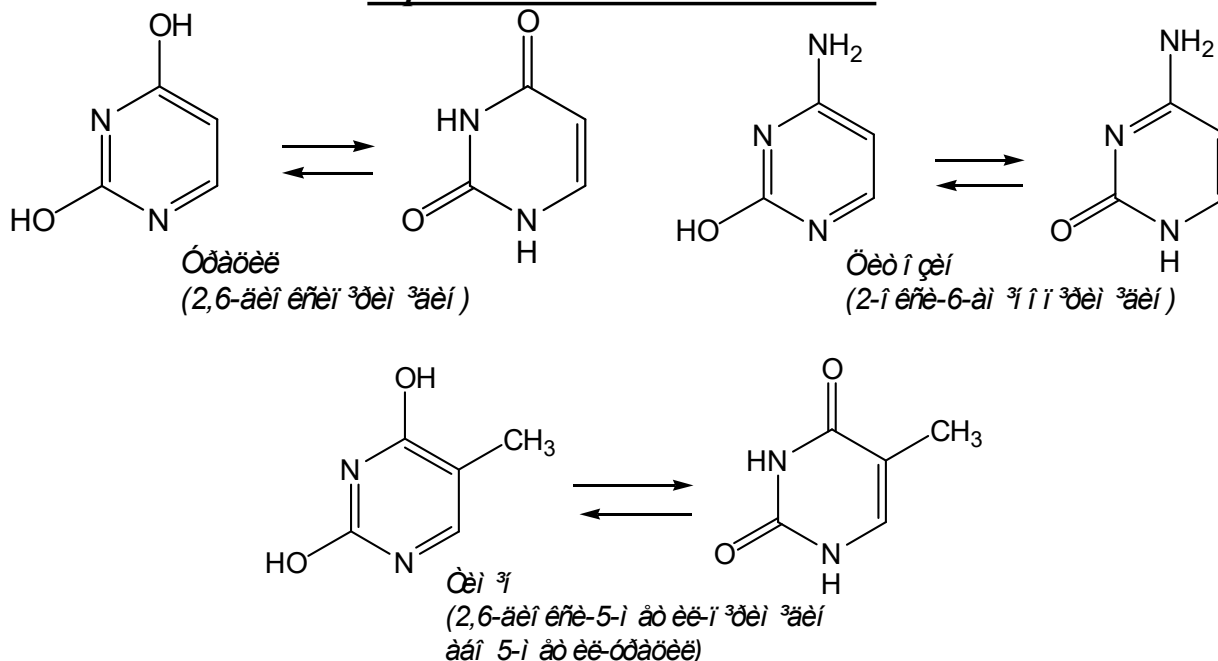
Нікотин використовують у вигляді сульфату для боротьби з комахами – шкідниками сільськогосподарських культур та як вихідну речовину для отримання вітаміну РР синтетичним шляхом.

Г. Шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами



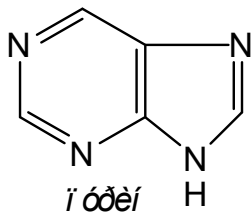
Піримідин входить до складу вітаміну В₁ та піримідинових основ, що є складовою нуклеїнових кислот.

Піримідинові азотисті основи

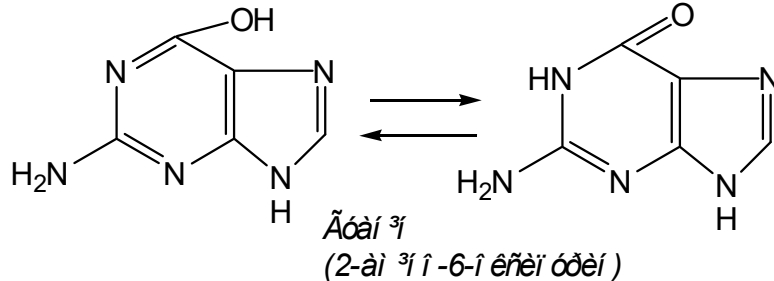
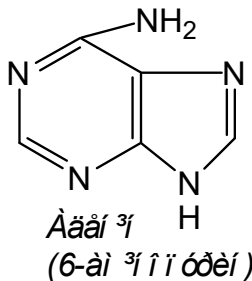


Група пурину

Пурин – конденсована система, що містить 2 кільця: піримідину та імідазолу.



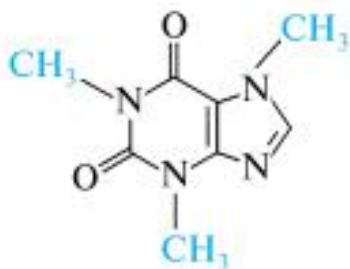
Пурин входить до складу пуринових основ нуклеїнових кислот.



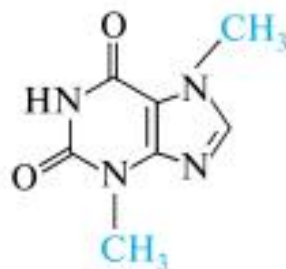
АЛКАЛОЇДИ, до складу яких входить пурин

1. Кофеїн (або теїн) – міститься в зернах кави (0,7-2,5%) та в чаї (1,3-3,5%). Його отримують з відходів чайної промисловості та синтетичним шляхом – з сечової кислоти, ксантину та теоброміну. Застосовується в медицині як засіб, що стимулює серцеву діяльність. Обумовлює тонізуючу дію чаю та кави.

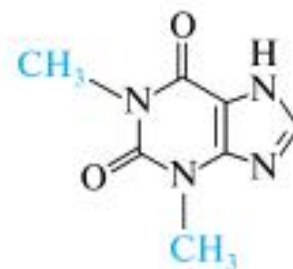
2. Теобромін – міститься в лущинні плодів какао (1,5-2,0%). В невеликій кількості супроводжує кофеїн в чаї. Також стимулює серцеву діяльність, розширює кровоносні судини.



кофеїн, т. пл. 235 °С



теобромін, т. пл. 351 °С



теофілін, т. пл. 268 °С

4. Нуклеїнові кислоти

Нуклеїнові кислоти – високомолекулярні органічні сполуки, які представляють собою *полінуклеотиди*.

Мононуклеотид – структурна одиниця нуклеїнових кислот. Всі мононуклеотиди складаються з азотистої основи, вуглеводного компонента, представленого пентозою і неорганічної речовини у вигляді залишку фосфатної кислоти (табл. 1, 2).

Таблиця 1. Структурні компоненти нуклеїнових кислот

№	Структурні компоненти	РНК	ДНК
1.	Азотисті основи	<i>Піримідинові основи:</i> - урацил - цитозин <i>Пуринові основи:</i> - аденін - гуанін	<i>Піримідинові основи:</i> - тимін - цитозин <i>Пуринові основи:</i> - аденін - гуанін
2.	Пентоза (моносахарид)	рибоза	дезоксирибоза
3.	Неорганічний компонент	H ₃ PO ₄ (фосфатна кислота)	H ₃ PO ₄ (фосфатна кислота)

Схема гідролізу нуклеїнової кислоти

Нуклеїнова кислота
(полінуклеотид)

↓ + НОН

Мононуклеотиди

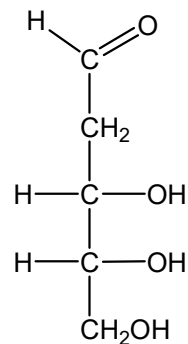
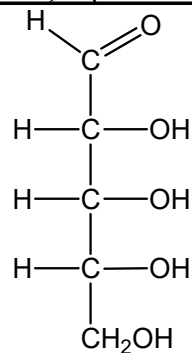
↓ + НОН

Нуклеозиди + H₃PO₄

↓ + НОН

Азотисті основи + пентози

Пентози, що входять до складу нуклеїнових кислот

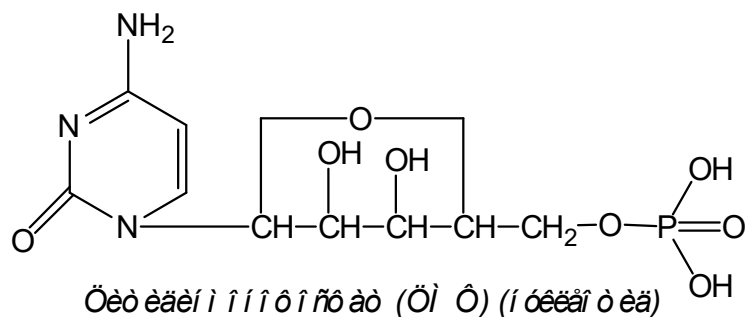
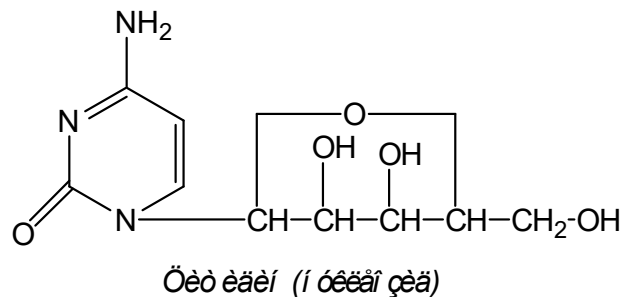


рибоза

дезоксирибоза

Таблиця 2. Нуклеозиди та нуклеотиди, що входять до складу нуклеїнових кислот

Основа	Нуклеозид	Нуклеотид	Скорочене позначення
Аденін	Аденозин	Аденілова кислота, аденозин-монофосфат	АМФ
	Дезоксиаденозин	Дезоксиаденілова кислота, дезоксиаденозинмонофосфат	дАМФ
Гуанін	Гуанозин	Гуанілова кислота, гуанозин-монофосфат	ГМФ
	Дезоксигуанозин	Дезоксигуанілова кислота, дезоксигуанозинмонофосфат	дГМФ
Урацил	Уридин	Уриділова кислота, уридин-монофосфат	УМФ
Цитозин	Цитидин	Цитидилова кислота, цитидин-монофосфат	ЦМФ
	Дезоксицитидин	Дезоксицитидилова кислота, дезоксицитидинмонофосфат	дЦМФ
Тимін	Тимідин	Тимідилова кислота, тимідин-монофосфат	ТМФ



ДНК – це дуже довга (10 мм і більше), тонка, накручена на нуклеосоми, закручена в спіраль молекула. У ній в лінійному порядку розташовані азотисті основи, зчеплені між собою водневими зв'язками в дві антипаралельні нитки. Структура ДНК дуже міцна і стабільна, практично не

пошкоджується фізичними або хімічними факторами. За реакційної здатності ДНК належить до групи хімічно неактивних речовин.

РНК – це полімер, що складається з рибонуклеотидів, які містять азотисті основи (аденін, гуанін, цитозин, урацил), рибозу і залишок фосфатної кислоти. Всі види РНК синтезуються на молекулах ДНК за участю РНК-полімераз і багатьох інших ферментів.

За принципом компліментарності в молекулу РНК, що синтезується, напроти аденіну молекули ДНК вбудовується урацил, напроти гуаніну ДНК в молекулу РНК вбудовується цитозин, напроти тиміну ДНК в РНК вбудовується аденін.

Якщо вміст ДНК в клітинах постійний, то зміст РНК сильно коливається в залежності від типу клітин, інтенсивності метаболізму і синтезу білків.

Рекомендована література

1. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія: Підручник. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
2. Кононський О. І. Органічна хімія / Кононський О. І. – К. : Дакор, 2003. – 568 с.
3. Курс органічної хімії: Підручник / Д.О. Мельничук, М.П. Вовкотруб, Я.П. Шатурський [та ін.].– 2-ге вид., доповн. та випр. – К.: Арістей, 2008. – 604 с.
4. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
5. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
6. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007.– 432 с.
7. Органічна хімія. Методичні вказівки / Укл.: Скрипська О.В., Андрійчук Ю.М. – Чернівці: Рута, 2007. – 58 с.
8. Органічна хімія: рекомендації до лабораторних робіт з органічної хімії / укл. О.В. Скрипська, О.М. Букачук, А.Ф. Чобан. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2009. – 92 с.
9. Геваза Ю.І. Основи органічної хімії : навч. посіб. / Ю.І. Геваза, Ю.П.

Гетьманчук. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – 356 с. ISBN 978-966-629-642-2

10. https://bcaa.ua/ua/podderzhka/znachenie_zhirov_dlya_organizma_cheloveka

11. <https://dovidka.biz.ua/povidomlennya-pro-zhiri>

Навчальне видання

БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ

Курс лекцій

ПРИХОДЧЕНКО Віта Олександрівна
ГЛАДКА Наталія Іванівна
ДЕНИСОВА Ольга Миколаївна
МОІСЕЄНКО Юлія Олександрівна

Формат 60x84/16. Гарнітура Times New Roman
Папір для цифрового друку. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 7,8.
Наклад пр.
Державний біотехнологічний університет
61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44