

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра органічної хімії

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
аліфатичних сполук

Навчальний посібник
для студентів хімічного факультету
спеціальності: Екологія та охорона навколишнього середовища

ФАРИНЮК Ю.І.
СЛИВКА М.В.

2019 рік

*Пам'яті видатного хіміка-органіка
Івана Васильовича Смоланки*

УДК 577.1(075.8) + 547.076.5(07)

ББК

Цей навчальний посібник містить матеріали, які є корисні при підготовці студентів до практичних занять, модульних контролів та іспитів – він містить узагальнені в описі й схемах теоретичні питання програмного матеріалу органічної хімії, які викладаються студентам вищих навчальних закладів екологічних спеціальностей; також книга містить перелік прикладів практичних завдань (в питаннях й тестах), які сприятимуть більш глибокому розумінню й кращому засвоєнню програмного матеріалу. Посібник призначений для студентів екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Рецензенти:

Завідувач кафедри органічної хімії ДВНЗ
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
к.х.н., доц. Онисько Михайло Юрійович

Завідувач кафедри фармацевтичних дисциплін
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
к.ф.н., доц. Девіняк Олег Теодозійович

Інститут органічної хімії НАН України
д.х.н., проф. Геваза Юрій Іванович

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Державного вищого навчального закладу
«Ужгородський національний університет»
протокол № ____ від ____ лютого 2019 р.*

Органічна хімія аліфатичних сполук. Навчальний посібник для студентів спеціальності: Екологія та охорона навколишнього середовища. / Фаринюк Ю.І., Сливка М.В. – Ужгород: В-во УжНУ «Говерла», 2019. – 242с.

© ДВНЗ «УжНУ», 2019 рік
© Фаринюк Ю.І., Сливка М.В.

ISBN

ЗМІСТ

Вступ	4
Тема № 1. Вступ до органічної хімії	6
Тема № 2. Виділення та очистка органічних речовин	12
Тема № 3. Теорія будови органічних сполук. Гібридизація.	39
Класифікація органічних реакцій. Номенклатура	
Тема № 4. Алкани (насичені вуглеводні, парафіни)	84
Тема №5. Алкени (етиленові вуглеводні, олефіни). Алкадієни (вуглеводні з двома етиленовими зв'язками)	101
Тема №6. Алкіни (ацетиленові вуглеводні)	121
Тема №7. Спирти	131
Тема №8. Альдегіди та кетони	151
Тема №9. Карбонові кислоти	174
Тема № 10. Амінокислоти. Білки	195
Тема № 11. Вуглеводи	215

ВСТУП

Зв'язок між органічною хімією та іншими хімічними науками встановлювався протягом багатовікової історії розвитку хімії.

Органічна хімія в вищих навчальних закладах являється базовою дисципліною викладання, необхідною для ґрунтовного засвоєння фундаментальних дисциплін хімічного профілю – загальної та неорганічної хімії, аналітичної хімії, фізичної хімії. Органічна хімія є «молекулярним інструментом» при дослідженні компонентів живої матерії і є необхідною базою при вивченні хімії природних сполук, біоорганічної хімії, медичної й фармацевтичної хімії, зеленої хімії. На сучасному етапі розвитку науки відбувається глибоке взаємопроникнення цих наук, що приводить до виникнення нових наукових напрямків, які вивчають навколишній світ живої природи.

Сучасну цивілізацію неможливо уявити без застосування органічних речовин, яких на сьогодні є понад 11 мільйонів. Органічна хімія посідає провідне місце в природознавстві не тільки тому, що її сполуки складають основу біологічного життя, а і тому, що завдяки їм людина одержала для своїх потреб паливо, гуму, фарби, клеї, миючі засоби, ліки, одяг і взуття, їжу, речі побуту, праці, відпочинку тощо.

Мета навчального видання: забезпечити набуття студентами фундаментальних знань, навичок та умінь в галузі теоретичної та прикладної органічної хімії, які необхідні для розвитку наукового та методологічного світогляду, засвоєння загально хімічних дисциплін та одержання професійної підготовки на сучасному рівні, засвоєння найважливіших методів наукового експерименту, набуття навичок, їх застосування при виконанні синтезу, виділенні, очистці та ідентифікації органічних сполук.

Навчальне видання передусім націлене на студентів спеціальності «Екологія та охорона навколишнього середовища» і побудовано за

принципом початкового викладання фундаментальних загальнотеоретичних положень органічної хімії з наступним описом методів одержання та хімічних властивостей найважливіших класів органічних речовин, які приймають участь як у природних процесах, так і тих, що можуть бути потенційними забрудниками навколишнього середовища.

У теоретичному розділі викладено основні теоретичні положення органічної хімії аліфатичних сполук: класифікація та ізомерія органічних речовин, природа хімічного зв'язку, взаємний вплив атомів в органічних молекулах, просторова будова і геометрія молекул, кислотно-основні властивості органічних речовин, механізми органічних реакцій.

При розгляді найважливіших класів органічних сполук за функціональними групами звертається увага на методи їх одержання, хімічні властивості та практичне застосування, адже органічні речовини стали домінуючими в діяльності людини. Значну увагу звернено на гетерофункціональні, ароматичні та гетероциклічні сполуки, оскільки більшість матеріалів, що супроводжують життєдіяльність людини та її вплив на навколишнє середовище, в своїй структурі містять вищезгадані сполуки.

В навчальному виданні подано приклади контрольних запитань та практичних й тестових завдань для домашньої самопідготовки, завдяки яким студент має змогу більш якісно підготуватися до виконання лабораторно-практичних занять та самостійно перевірити рівень засвоєння знань. Викладення матеріалу ілюструється необхідними малюнками, схемами та таблицями.

Навчальне видання буде корисним як для студентів спеціальності «Екологія та охорона навколишнього середовища», так і для студентів нехімічних спеціальностей.

ВСТУП ДО ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

План лекції.

1. Історія розвитку органічної хімії. Органічна хімія та її місце серед інших дисциплін. Досягнення органічної хімії для біології, медицини, сільського господарства.

2. Предмет органічної хімії. Особливості Карбону і особливості органічних сполук. Характеристика сучасної органічної хімії та її роль у розвитку народного господарства.

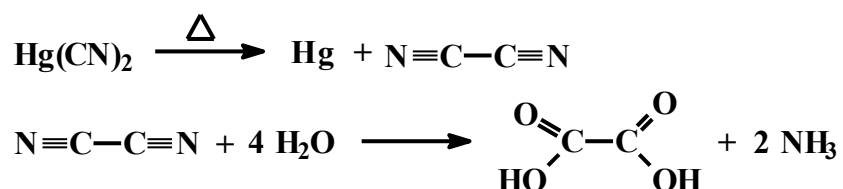
3. Поширення органічних сполук у природі та основні природні джерела органічних сполук.

Історія розвитку й предмет органічної хімії

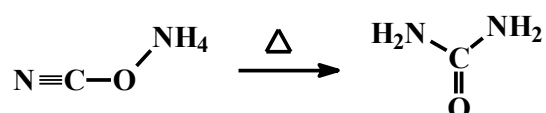
Свідоме знайомство людини з органічними сполуками почалось близько 4000 років тому – це так званий «доалхімічний» період – саме цією епохою датуються відомості про перші рецептури приготування спиртних напоїв (вино, пиво), про фарбування тканин природніми барвниками (індиго, пурпур), про добування різного роду олій, парфумів, жирів, а пізніше і ліків. Наступна епоха розвитку органічної хімії відома як «алхімічний» період характеризувався емпіричним дослідженням органічної матерії, пізніше – виділенням й очисткою індивідуальних органічних речовин (до прикладу, етиловий спирт в індивідуальному вигляді отримано англійськими монахами із продуктів бродіння ще в 10 ст. н.е.).

Нагромадження емпіричного матеріалу в поєднанні з виникненням гіпотез й теорій, якими намагались пояснювати отримані факти, реалізувалось на початку 19 ст. при становленні органічної хімії як науки. Так, з розвитком методів аналізу було встановлено, що виділені речовини рослинного й тваринного походження містять Карбон, вже в 1807 році шведський хімік Берцеліус запропонував називати речовини, виділені із

живих організмів, – органічними речовинами, а науку, що їх вивчає, органічною хімією. Проте, Берцеліус як й більшість авторитетних вчених того часу вважали, що органічні речовини можуть утворюватись виключно в живих організмах під впливом особливої «життєвої сили», що отримало назву «віталістичний» період розвитку органічної хімії: це вчення було хибним і стримувало розвиток органічної хімії як науки. Вже в 1824 році учень Берцеліуса німецький вчений Велер вперше провів синтез органічної речовини, а саме щавелеву кислоту, чим показав хибність віталізму, тобто довів, що органічні речовини, можна отримувати також і з неорганічних сполук:



Вже через 4 роки в 1828 році Велер добув сечовину (ще відому як «карбамід»), сполуку тваринного походження, при нагріванні ціанату амонію:



Потім вчені почали масово отримувати синтетично речовини, які до недавно вважались виключно природного походження, чим завдали остаточного краху теорії віталізму.

Отже, на сьогоднішній день дають наступне визначення: органічна хімія – це розділ хімічної науки, в якому вивчають сполуки Карбону та їх перетворення. Однак, і це визначення не є абсолютно вичерпним й точним: наприклад, такі сполуки як CO, CO₂, вугільна кислота та її солі, карбіди є предметом вивчення неорганічної хімії, але разом з цим в неорганічній хімії нема того факту, що який-небудь елемент міститься в усіх речовинах! В органічній хімії таким елементом є Карбон. Слід відмітити, що найбільш

часто до складу органічних молекул, окрім Карбону, входять Гідроген, Оксиген, Нітроген, Сульфур, галогени, Фосфор, рідше – інші елементи. До загальних характеристик органічних сполук можна віднести те, що більшість з них є горючі та порівняно легкоплавкі. На сьогоднішній день відомо більше 20 000 000 органічних сполук і лише близько 600 000 неорганічних сполук.

Органічна хімія посідає провідне місце серед природничих наук і не лише тому, що органічні сполуки складають основу біологічного життя, але й тому що, завдяки їм людина одержала для задоволення своїх потреб паливо, гуму, фарби, клеї, миючі засоби, ліки, одяг, взуття і, навіть, їжу!

Органічна хімія – це розділ хімічної науки, в якому вивчають сполуки Карбону та їх перетворення.

Предметом органічної хімії є встановлення порядку сполучення атомів в молекулі, їх взаємного впливу й просторового розміщення; вивчення реакційної здатності органічних молекул.

Слід відзначити, що з органічної хімії виділились як окремі дисципліни хімія елементорганічних сполук, хімія високомолекулярних сполук, біоорганічна хімія, хімія природних сполук, стереохімія, фізична органічна хімія, квантова органічна хімія, органічна електрохімія.

Основою методології органічної хімії був і залишається органічний синтез, завдяки розвитку якого вдалось синтезувати такі надскладні об'єкти, як: нуклеїнові кислоти, вітаміни, гормони, алкалоїди, окремі білки й інші біо-полімери, тощо. Органічна хімія слугує базою для багатьох галузей промисловості: нафтова й газова, фармацевтична, текстильна, тощо.

Поширення органічних сполук у природі та основні природні джерела органічних сполук

Головним елементом органічних сполук, як уже відмічалось, є Карбон. Із інших елементів в органічних молекулах найчастіше зустрічаються Гідроген, Оксиген, а також Нітроген та Сульфур. Оскільки саме ці елементи містяться в сполуках рослинного та тваринного походження (білки, жири, вуглеводи, нуклеїнові кислоти, тощо), вони були названі органогенами. На сьогоднішній день відомо близько 20 мільйонів органічних сполук, кількість яких зростає щороку приблизно на 200000 за рахунок розвитку органічного синтезу. Основним джерелом для органічного синтезу являється вуглеводнева сировина та продукти її первинної переробки.

До основних сировинних джерел органічних сполук належать: нафта, газ, вугілля. Також джерелом органічних сполук є фауна й флора.

Нафта (*петролеум*, від латинського *petra* – камінь, *oleum* – масло) – це природна рідка суміш вуглеводнів різної будови, що містять п'ять і більше Карбонів, з незначними супутніми домішками інших органічних сполук (біологічні процеси протягом мільйонів років перетворили тваринні й рослинні матеріали в складні суміші вуглеводнів).

Нафта – це олійста рідина від коричневого до практично чорного кольору, горюча, нерозчинна у воді. В основному, нафту використовують для виробництва різного пального (бензин, солярка, гас) та змазуючих й бітумних матеріалів (мазут, асфальт, тощо).

Оскільки існує приблизне співвідношення між температурою кипіння і молекулярною масою, то на першій стадії хімічної переробки здійснюють фракційну перегонку нафти, яка приводить до грубого розділення вуглеводнів по числу атомів Карбону.

Компоненти нафти.

Фракції	Межі Википання, °C	Число атомів Карбону
Газ	Менше 20	C ₁ –C ₄
Петролейний ефір	20-80	C ₅ –C ₆
Лігроїн	80-120	C ₆ –C ₇
Бензин (газолін)	100-180	C ₇ –C ₁₀ та циклоалкани
Керосин	180-260	C ₁₀ –C ₁₈ та арени
Газойль	250-300	Вищі алкани
Мастильні масла	Вище 300	Вищі алкани
Залишок (Асфальт і бітум)	Нелеткий	Поліциклічні сполуки

Природний газ – містить від 80% до 97% метану, 0.5%-4% етану, до 1.5% пропану й до 0.5% бутану. Він є джерелом для синтезу ацетилену, синтез-газу (CO + H₂), нижчих галагенопохідних, тощо.

Вугілля – в основному, містить Карбон, а також супутні домішки окремих ароматичних й гетероциклічних сполук.

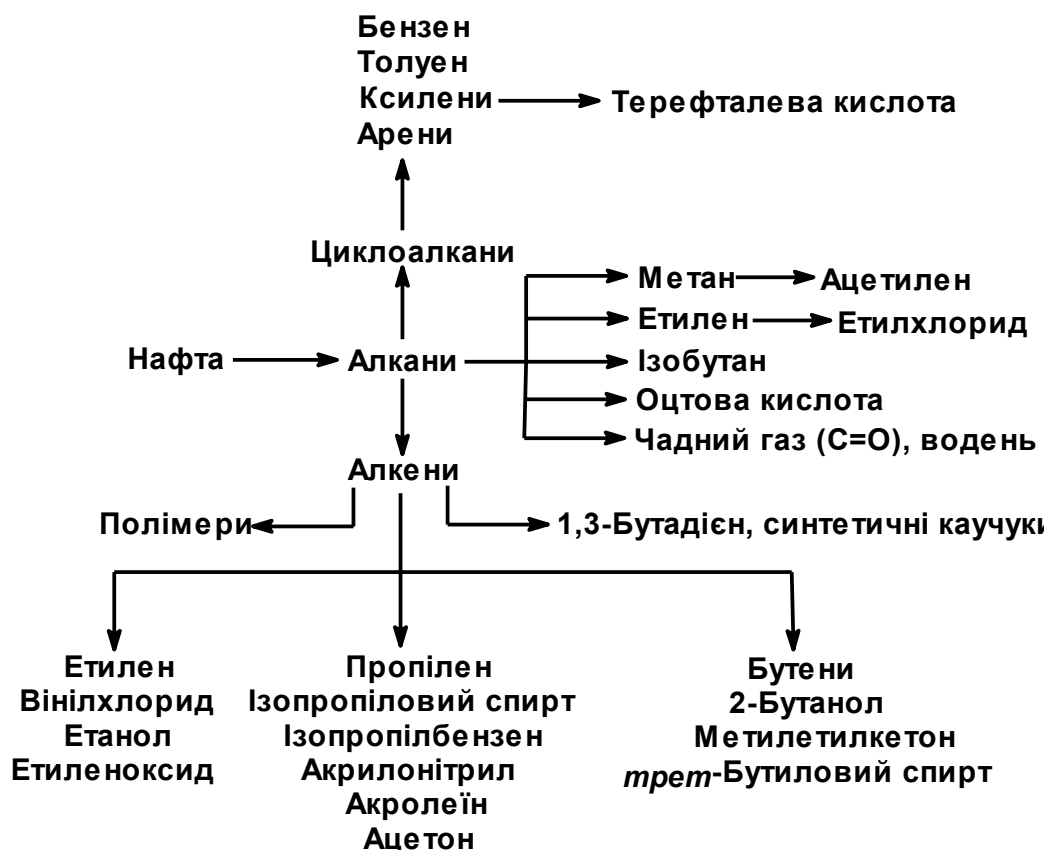
Продукти рослинного походження – клітковина (целюлоза), крохмаль, вуглеводи, рослинні й ефірні олії, алкалоїди, тощо. Дуже перспективним джерелом в цьому плані слугує рослинний світ океанів.

Продукти тваринного походження – білки, ферменти, гормони, тощо.

Також продукти переробки нафти використовують як сировину для промислового органічного синтезу, в результаті якого отримують представники основних класів органічних сполук.

Найбільш важливими в нафтохімічній та газовій промисловості являються наступні процеси:

1. Крекінг з утворенням алкенів.
2. Крекінг з утворенням ацетилену.
3. Каталітичний риформінг.
4. Пряме окиснення.
5. Гідрориформінг.
6. Хлорування.



1. *Крекінг з утворенням алкенів.* В цьому процесі висококиплячі фракції нафти піддають дії високих температур в паровій фазі. Головними продуктами при цьому являються етилен, пропен, бутен і 1,3-бутадієн. На основі цих алкенів отримують широкий набір продуктів, включаючи полімери.

2. *Крекінг з утворенням ацетилену.* Термодинамічний процес отримання ацетилену із нижчих алканів може бути здійснено при температурах вище 900°C.

3. *Каталітичний риформінг.* Цей процес являється основним при виробництві бензену, толуену та ксиленів.

4. *Пряме окиснення.* Низькокиплячі фракції нафти можна окиснити безпосередньо в оцтову кислоту.

5. *Гідрориформінг.* В цьому процесі фракції низькокиплячих алканів реагують із парами води при температурі близько 800°C над нікелевим каталізатором з утворенням суміші чадного газу ($\text{C}=\text{O}$) й водню, яка використовується при виробництві амоніаку й метанолу.

6. *Хлорування.* Хлоруванням метану (природного газу) отримують такі важливі розчинники як хлористий метилен (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3), тетрахлорокарбон (CCl_4).

ВИДІЛЕННЯ ТА ОЧИСТКА ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

План лекції.

1. Кристалізація (перекристалізація).
2. Фільтрування.
3. Сублімація.
4. Хроматографічні методи.
5. Перегонка (дистиляція).
6. Вимірювання температури топлення органічних речовин

Процеси виділення та очистки органічних речовин мають велике значення в хімічній промисловості, особливо при синтезі лікарських препаратів, сполук для харчової промисловості, а також для науково-дослідних робіт.

При синтезах органічних речовин як правило не отримують чисті сполуки, тому що одночасно з основним хімічним процесом завжди відбуваються хімічні реакції, в яких утворюються побічні сполуки; крім

цього, якщо основний хімічний процес реалізувався не в повній мірі, то в якості домішки можуть виступати вихідні речовини; домішкою основного продукту доволі часто також являється розчинник, в якому проводили хімічну реакцію. Слід відзначити, що у природі також не зустрічаються органічні сполуки в чистому вигляді.

Для виділення й очистки органічних сполук існують різні методи. Вибір методу очистки залежить від фізичних та хімічних властивостей речовин, які підлягають розділенню. В лабораторії органічного синтезу постійно приходиться мати справу з розділенням суспензій, сумішей твердих речовин, виділенням речовин з розчинів, тощо. Так, для виділення й очистки твердих речовин найчастіше використовують методи фільтрування, кристалізації, сублімації та хроматографії в поєднанні з попередньою обробкою реакційної суміші. Основним методом для виділення й очистки рідин є метод дистиляції (перегонки).

Кристалізація (перекристалізація)

Кристалізація являється найбільш простим та доступним методом розділення й очистки твердих речовин. Цей метод ґрунтується на різній розчинності речовин у спеціально підібраних розчинниках.

Процес кристалізації складається з п'яти стадій:

1. Розчинення твердої речовини в мінімальному об'ємі киплячого розчинника (приготування насиченого розчину).
2. Фільтрування гарячого розчину для видалення нерозчинних домішок (якщо вони присутні).
3. Охолодження розчину і утворення кристалів.
4. Фільтрування кристалів від маточного розчину.
5. Висушування кристалів.

Слід відзначити, що для того, щоб досягнути високого ступеня чистоти, може знадобитись неодноразова кристалізація. Тому вважають,

що очистка твердих речовин перекристалізацією є найефективнішою, але вона пов'язана відносно великими втратами речовини у фільтраті (маточному розчині).

Загальні характеристики деяких класів органічних сполук і розчинників, які використовують при кристалізації.

Класи органічних сполук	Полярність	Розчинники ($T_{\text{кип}}$, діелектрична проникність, розчинність у воді)
Вуглеводні	Низька	<i>n</i> -Пентан (36°C, 2.0, 0.003), <i>n</i> -гексан (69°C, 1.9, н/розч.), петролейний ефір (40-70°C, ~2.0, н/розч.), бензен (80°C, 2.3, 0.07), толуен (110°C, 2.4, слабо/розч.)
Етери	Низька	Діоксан (101°C, 5.1, розч.), діетиловий етер (35°C, 4.3, 7.5)
Алкілгалогеніди	Помірна	Тетрахлорометан (78°C, 2.2, 0.09), хлороформ (61°C, 4.8, 0.5), дихлорометан (40°C, 9.1, 2.0)
Альдегіди і кетони	Помірна	Ацетон (56°C, 21, розч.), бутанон (80°C, 19, 3.7)
Естери	Помірна	Етилацетат (77°C, 6.1, 9.0), Бутилацетат (126°C, 6.4, 1.0)
Спирти	Висока	Метанол (65°C, 34, розч.), етанол (78°C, 25, розч.), пропанол-2 (82°C, 18, розч.)
Карбонові кислоти	Висока	Оцтова кислота (118°C, 6.2, розч.)
Сульфоокислоти	Дуже висока	—————
Вода	Дуже висока	Вода (100°C, 80)

Правильний вибір розчинника має вирішальне значення для ефективного здійснення перекристалізації. Певні відомості про розчинність органічних сполук можна одержати з довідникової літератури. На практиці ж розчинник підбирають шляхом серії пробних кристалізацій. Основним принципом підбору є загальна закономірність “подібне розчиняється в подібному”, тобто, полярні сполуки більш розчинні в полярних розчинниках, ніж в неполярних, і навпаки. Необхідно знати, що розчинники тетрахлорометан, бензен і хлороформ являються токсичними і працювати з ними потрібно акуратно у витяжній шафі чи в приміщенні з постійним притоком свіжого повітря.

Основні вимоги при підборі розчинника наступні:

- а) має бути значна різниця між розчинністю речовини в даному розчиннику на холоді та при нагріванні (слід зауважити, що чим менша розчинність речовини, яку очищають, на холоді, тим менше її втрати в процесі очистки);
- б) розчинник повинен розчиняти при нагріванні тільки основну речовину. При гарячому фільтруванні на фільтрі залишатимуться домішки, в фільтраті – розчинна основна речовина. Інколи розчинник підбирають таким чином, щоб розчинними були як основна речовина, так і домішки, причому домішки мають мати хорошу розчинність і на холоді. У цьому випадку після охолодження на фільтрі залишається основна речовина, у фільтраті – домішки.
- в) розчинник повинен бути індиферентним як щодо основної речовини, так і щодо домішок (між ними не повинно бути хімічної взаємодії).
- г) температура кипіння розчинника повинна бути нижчою температури топлення основної речовини на 15-20°C, інакше в процесі кристалізації основна речовина може виділитись у вигляді масла, що дуже шкодить очистці.
- д) основна речовина не повинна розкладатись при кип'ятінні в розчиннику.

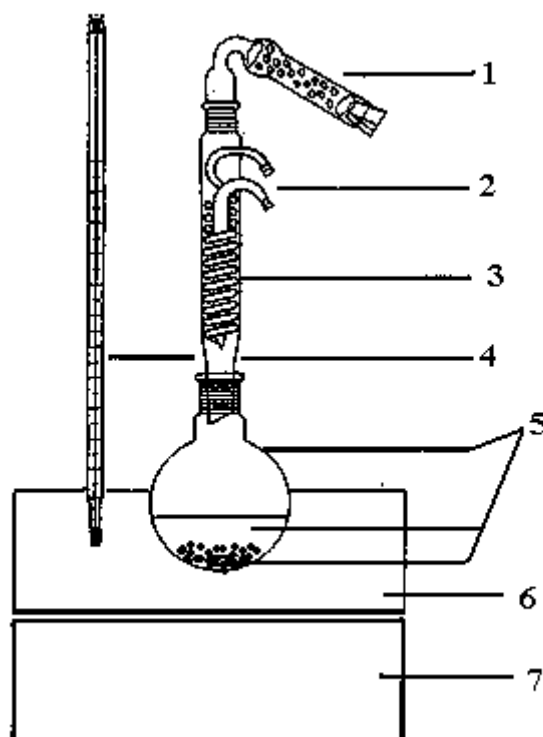
Приготування насиченого розчину.

Після підбору розчинника речовину, яку слід очистити, вносять в круглодонну (чи конічну) колбу (5) і потім добавляють мінімальну кількість розчинника, щоб покрити ним очищувану речовину; колбу оздоблюють зворотним холодильником (3) (при необхідності, для запобігання контакту з вологою, разом із хлорокальцієвою трубкою (1)), нагрівають суміш на водяній чи масляній бані (6, 7) (в залежності від $T_{\text{кип}}$ розчинника) до кипіння. Якщо розчинник не є вогненебезпечним чи якщо працюють з невеликими кількостями, то можна нагрівати і на відкритій плитці. Нагрівання проводять протягом 3-5 хв і при цьому частина очищеної речовини розчиняється. Потім через зворотній холодильник піпеткою добавляють розчинник невеликими порціями до повного розчинення очищеної речовини. Після кожного додавання розчинника дають можливість вмісту колби кипіти протягом кількох хвилин для розчинення очищеної речовини.

У випадку очистки невеликих кількостей перекристалізацію також можна проводити без використання зворотного холодильника в пробірці, в конічній колбі чи в термостійкому хімічному стакані.

Слід пам'ятати, що для ефективної кристалізації необхідно використати мінімальний об'єм розчинника.

Якщо в розчині присутні нерозчинні домішки, то потрібно провести фільтрування гарячого розчину через лійку з обігрівом. Якщо розчини (чи суспензії) містять інтенсивно забарвлені домішки (які можуть надати забарвлення очищуваній речовині) чи смолисті речовини, то їх із розчину попередньо видаляють за допомогою різних адсорбентів (активоване чи просте вугілля, оксид алюмінію, тощо). Для цього розчин охолоджують, добавляють адсорбент (бажано в порошкоподібному стані) близько 3-5% від маси очищуваної речовини.



Прилад для проведення перекристалізації.

1. Хлорокальцієва трубка. 2. Під'єднання гумових шлангів для охолодження зворотнього холодильника. 3. Зворотній холодильник. 4. Термометр в бані. 5. Круглодонна (чи конічна) колба з речовиною та розчинником для кристалізації. 6. Водяна чи масляна баня. 7. Нагрівач.

Увага! При додаванні адсорбенту до гарячого розчинника можливе сильне закипання останнього, що може призвести до нещасного випадку!

Потім доводять розчин до кипіння і кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом кількох хвилин, після чого проводять гаряче фільтрування через лійку з обігрівом. При цьому слід пам'ятати, що при обробці активованим вугіллям при нагріванні деякі органічні сполуки можуть окиснюватись за рахунок кисню, що міститься в порах активованого вугілля.

Кристалізацію проводять двома способами:

- а) після гарячого фільтрування насичений розчин повільно охолоджують до кімнатної температури, а потім поміщують в побутовий холодильник для більш повної кристалізації;
- б) в насичений розчин при кімнатній температурі додають по краплям інший розчинник, в якому речовина погано розчинна, до тих пір поки не з'явиться слаба опалесценція (ледь помітне помутніння), а потім ще додають 1-2 краплі першого розчинника, щоб усунути помутніння (утворення двох фаз у цьому випадку не повинно відбутися). Найбільш часто використовують наступні суміші з двох розчинників: діетиловий етер – *n*-гексан; дихлорометан – *n*-гексан; хлороформ – циклогексан; діетиловий етер – етанол; ацетон – петролейний ефір; ацетон – діетиловий етер; ацетон – вода; метанол – вода; етанол – вода; оцтова кислота – вода.

В деяких випадках кристали при охолодженні розчину не утворюються, навіть якщо розчин є перенасичений. Це може відбуватися із-за відсутності центрів, які ініціюють утворення кристалів. Для прискорення процесу кристалізації використовують кілька способів:

- а) до розчину додають “затравочний” кристал тієї ж самої речовини, що очищують (із цією метою корисно залишати невелику кількість неочищеної речовини);
- б) потирають скляною паличкою з гострими краями по внутрішньому боці колби на рівні рідини, що призводить до утворення нерівностей на скляній поверхні, які мають слугувати центрами росту кристалів;
- в) розчин переохолоджують до -70°C (в рідкому азоті) і повільно нагрівають до кімнатної температури з одночасним потиранням скляною паличкою.

Температура для найкращого утворення зародків кристалів лежить ~ на 100°C , а для найкращого росту кристалів ~ на 50°C нижче температури топлення речовини, яку очищують.

Кристали можуть не випасти і в разі, коли розчин має недостатню концентрацію. В цьому випадку необхідно випарити надлишок розчинника. Випаровування здійснюють з врахуванням токсичних й вогнебезпечних властивостей розчинника та основної речовини за допомогою вакуумного роторного випарювача. Коли випадання кристалів припиняється, здійснюють їх фільтрування.

Слід пам'ятати, що занадто сильне й швидке охолодження часто не призводить до ефективної очистки речовини. При такому охолодженні випадають як правило дрібні кристали, які внаслідок існування явища співосадження містять утримуваний маточний розчин з домішками. При повільному охолодженні випадають кристали великого розміру і співосадження не відбувається – в цьому випадку ефективність очистки методом перекристалізації є найвищою.

Після проведення кристалізації утворений осад відфільтровують, промивають (при потребі) розчинником, в якому проводили перекристалізацію (не фільтратом!), віджимають широким корком чи скляною пробкою (для механічного видалення розчинника з осаду) і переносять на фільтрувальний папір, а потім сушать при температурі, нижчій на 20-50°C від температури топлення очищуваної речовини; легкоплавкі речовини (температура топлення нижче 80-90°C) просушують на повітрі або у вакуум-ексикаторі (якщо речовина є нестійка на повітрі). Слід відзначити, що низький вихід очищеної речовини вказує на те, що розчинник підібрано неправильно або його було взято надто багато. В таких випадках із фільтрату (маточного розчину) можна додатково виділити кристали після видалення надлишку розчинника на роторному випарювачі й охолодження розчину, який залишиться. Як правило, ці наступні порції речовини є менш чистими, ніж виділені раніше.

Фільтрування

Після завершення кристалізації спочатку осад відділяють від маточного розчину (фільтрату) методом декантації (зливання фільтрату з осаду), а потім використовують метод фільтрування.

Фільтрування – це процес механічного розділення неоднорідних (гетерогенних) систем за допомогою пористих фільтруючих засобів (фільтрів).

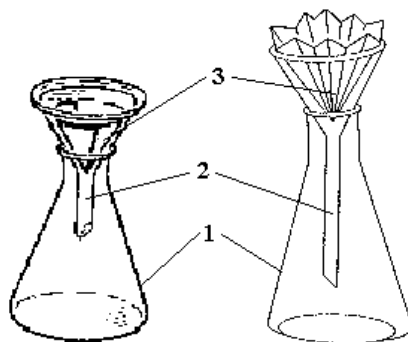
В лабораторних умовах найчастіше використовують такі фільтрувальні матеріали: папір, тканини, пористе скло, тощо. Рідше для фільтрації застосовують сипучі матеріали – відмитий і очищений пісок, карборунд, тощо. Вибір фільтрувального матеріалу визначається його індиферентністю до середовища фільтрату, а також розміром пор порівняно з частинками осаду. На швидкість і повноту виділення осаду впливають розмір пор фільтра, співвідношення між розмірами пор і частинок осаду, характер осаду, температура суміші, в'язкість розчинника, різниця тиску по обидва боки фільтру.

Фільтрування при атмосферному тиску.

Фільтрування при атмосферному (звичайному) тиску є найпростішим. Для цього в конусну лійку (2) вкладають фільтрувальний папір (3) так, щоб він щільно прилягав до стінки лійки (для цього його злегка змочують чистим розчинником і обережно притискають до неї). Край фільтра не повинен доходити до краю лійки на 3-5 мм. При фільтруванні рівень суспензії у лійці не повинен досягати країв фільтра.

Швидкість фільтрування підвищується при застосуванні складчастого фільтра, який має збільшену фільтруючу поверхню порівняно з простим фільтром. Рідина під власним тиском проходить через фільтр, а осад залишається на ньому. Для ефективного фільтрування необхідно, щоб між лійкою (2) та колбою (1) був повітряний проміжок

(лійку або закріплюють в кільці, приєднаному до штатива, або між лійкою та колбою вкладають шматок паперу).



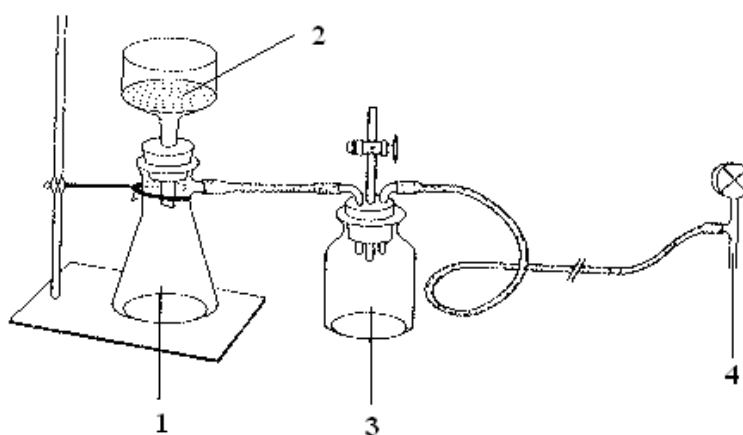
Прилад для фільтрування при атмосферному тиску.

1. Колба конічна. 2. Лійка конусна. 3. Фільтрувальний папір.

Фільтрування при зниженому тиску (під вакуумом).

Прискорити фільтрацію в лабораторних умовах можна шляхом створення розрідження під фільтром (відсмоктування). Лабораторний фільтр для відсмоктування (нутч-фільтр) складається з колби Бунзена (1), лійки Бюхнера (2), склянки Тищенко (3) та вакуумної помпи (4).

Звичайно в лабораторних умовах для створення розрідження в колбі Бунзена використовують водоструминну помпу, яка під'єднана до водопровідного крану (рідше використовують масляну помпу).



Прилад для фільтрування під вакуумом.

1. Колба Бунзена. 2. Лійка Бюхнера. 3. Склянка Тищенко.

4. Вакуумна помпа.

Як правило, використовують два типи фільтрувальних лійок:

- а) фільтр Шотта – лійка зі скляною пористою пластинкою з різною ступінню пористості (від № 1 (крупнозернисті) до № 5 (дрібнозернисті)); пористість № 3 є найбільш поширеною в хімічних лабораторіях;
- б) лійка Бюхнера (для великих кількостей речовини) та лійка Хірша (для малих кількостей речовини) із вкладеними в них кружками фільтрувального паперу.

Обидва типи лійок мають широкий набір розмірів. Фільтр Шотта слід використовувати у випадку агресивних по відношенню до фільтрувального паперу розчинів, що містять концентровані кислоти, оцтовий ангідрид, тощо. Важливо, щоб фільтр був чистим і вільно пропускав рідину (для цього фільтри Шотта періодично миють в “хромовій суміші”).

Фільтрувальна лійка з'єднується з колбою для фільтрування (колба Бунзена) чи з фільтрувальною пробіркою з відводом (див. рис. 1.4.2.2). Вакуум в системі забезпечується водоструминною помпою: при проходженні через внутрішню трубку помпи струмінь води захоплює повітря із зовнішньої трубки помпи, а отже і з колби Бунзена, створюючи в ній понижений тиск. При фільтруванні через лійку Бюхнера чи Хірша фільтрувальний папір на дні лійки має покривати всю сітчасту пластинку, не загинаючись при цьому на її стінках (для цього аркуш фільтрувального паперу за розмірами повинен точно збігатися з площею дна лійки або бути на 1.0-1.5 мм меншим за нього в діаметрі). Перед фільтруванням папір на дні лійки необхідно змочити чистим розчинником, щоб він (папір) прилип до дна лійки. Потім підключають до системи слабкий вакуум і переносять розчин із кристалами в лійку. Вакуум поступово встановлюють таким, щоб через лійку проходив рівний струмінь фільтрату. Потім кристали на лійці промивають невеликою кількістю холодного розчинника. Для цього зменшують вакуум, додають розчинник для промивки, щоб він лише

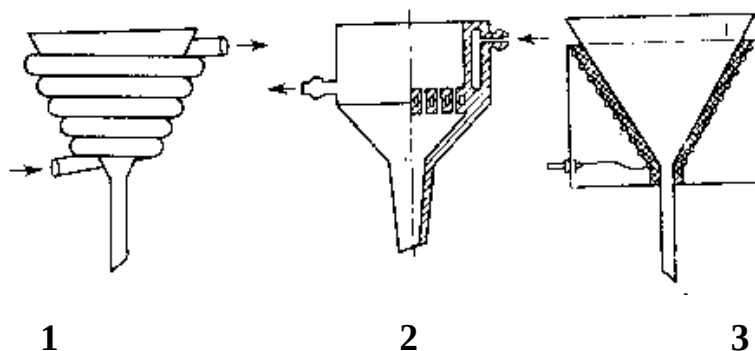
покрив поверхню кристалів, акуратно перемішують вміст лійки шпателем чи скляною паличкою, не допускаючи при цьому розриву фільтрувального паперу, і знову підключають вакуум. Промивають кристали з великою обережністю, так як цей процес може призвести до значних втрат, якщо очищувана речовина помітно розчинна в холодному розчиннику. Потім кристали на фільтрі віджимають від розчинника плоским боком скляної пробки. При фільтруванні слід пильнувати, щоб фільтрат не заповнив колбу до рівня відростку, з'єднаного з водоструминною помпою. Відсмоктування продовжують доти, поки з лійки не перестане капати рідина. Після цього від'єднують помпу від колби, вимикають помпу, лійку виймають і фільтр разом з речовиною витрушують на фільтрувальний папір; після просушування папір відділяють від очищеної речовини шпателем чи скляною паличкою.

Слід відзначити, що для очистки та видалення інтенсивно забарвлених домішок фільтрування проводять через адсорбент (кізельгур чи силікагель). Для цього адсорбент насипають тонким шаром на фільтр Шотта чи в коротку колонку.

Фільтрування при нагріванні.

Щоб запобігти кристалізації сполук, розчинність яких сильно зменшується при незначному зниженні температури, здійснюють гаряче фільтрування таких розчинів від нерозчинних домішок. З цією ж метою даний процес використовують і у випадку, якщо суспензія чи розчин мають велику в'язкість. При цьому використовують спеціальні лійки з паровим (1) водяним (2) чи електричним (3) обігрівом.

В обігрівальну лійку (як правило металічну) вставляють скляну лійку з фільтром і проводять фільтрацію під атмосферним тиском або під вакуумом. Для фільтрування вогнонебезпечних розчинів найзручнішими є лійки з електрообігрівом.



Лійки для гарячого фільтрування.

1. Лійка з паровим обігрівом. 2. Лійка з обігрівом гарячою водою. 3. Лійка з електрообігрівом.

За відсутності обігрівальної лійки для гарячого фільтрування водних суспензій можна використати простий пристрій. На дно склянки наливають воду і занурюють у неї лійку з вкороченим кінцем; в лійку вставляють паперовий фільтр. Діаметр верхньої частини лійки повинен бути трохи більшим від діаметру склянки. Лійку накривають склом і нагрівають воду в склянці. Після того як лійка нагріється паром води, негайно знімають скло і в лійку наливають гарячу суспензію, яку потрібно фільтрувати. Протягом усього періоду фільтрування воду у склянці підтримують в стані слабкого кипіння.

Сублімація

В препаративній хімії сублімацією (возгонкою) називають процес випаровування твердої речовини з наступною конденсацією парів на охолодженій поверхні в твердий стан; процес відбувається при температурі, нижчій від температури топлення речовини, яку очищують.

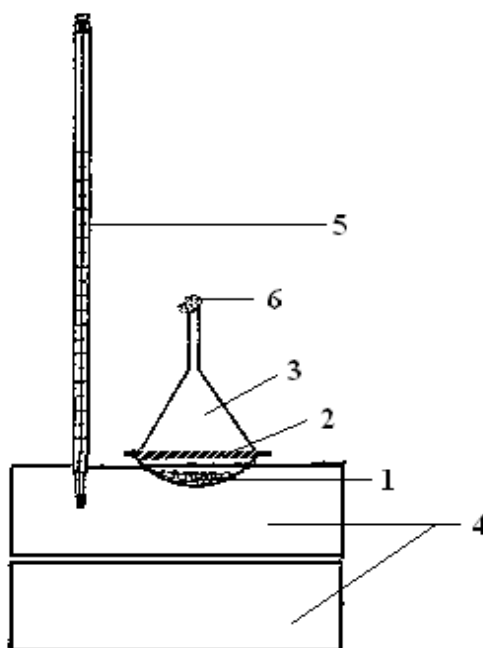
Температурою сублімації прийнято вважати температуру, при якій тиск пари над твердою речовиною дорівнює зовнішньому тиску. Швидкість сублімації прямо пропорційна тиску пари речовини при даній температурі й обернено пропорційна зовнішньому тиску в приладі.

Сублімація є досить повільним процесом; чим менша різниця між зовнішнім тиском і тиском пари речовини, тим більша швидкість сублімації.

При підвищенні температури збільшується тиск пари речовини, а отже, і швидкість сублімації. Але цей спосіб збільшення швидкості сублімації використовується обмежено для очистки речовин, оскільки при підвищених температурах деякі органічні речовини можуть розкладатись.

Найпростіший прилад для проведення сублімації за рахунок підвищення температури складається з фарфорової чашки (чи колби) із речовиною (1) та поверхні (3), яка постійно охолоджується.

Так, у випадку, коли сублімацію проводять у фарфоровій чашці (1), останню накривають сітчастою прокладкою (2), якою може слугувати фільтрувальний папір з невеликими отворами для того, щоб сублімат не падав назад у чашку на речовину.



Найпростіший прилад для сублімації.

1. Фарфорова чашка з речовиною. 2. Сітчаста прокладка. 3. Скляна лійка. 4. Нагрівач (водяна, масляна, піщана баня). 5. Термометр. 6. Вата.

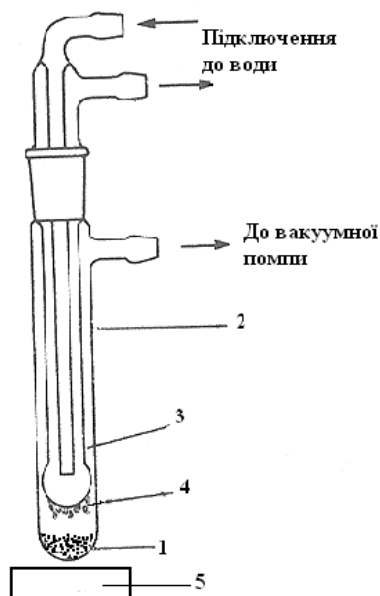
Потім чашку (1) прикривають конічною лійкою (3), кінчик якої нещільно закривають ватою (6). Лійку постійно охолоджують мокрим фільтрувальним папером. Нагрівати чашку потрібно повільно (у випадку використання газового пальника чи спиртівки – на невеликому полум'ї) до повної сублімації речовини, яку очищують. Розбирати пристрій можна після його охолодження до кімнатної температури.

Спосіб збільшення швидкості сублімації за рахунок пониження зовнішнього тиску є більш універсальним. Як правило, сублімація є ефективною вже при тиску 15.....20 мм рт. ст., тобто, при тиску, який може створюватись водоструминною помпою. Швидкість сублімації, як і при будь-якому випаровуванні, прямо пропорційна поверхні випарюваної речовини, тому останню слід якнайкраще подрібнити. З врахуванням вищесказаного, найбільш поширеною методикою проведення сублімації є наступна. Речовину (1), яку збираються очищувати методом сублімації, розтирають в порошкоподібний стан і поміщують на дно колби чи ємності для вакуумування (2), яку оздоблюють пальчиковим водяним холодильником (3).

Перед сублімацією із речовини, яку очищують, слід видалити розчинники та інші леткі продукти для запобігання забруднення сублімату (4). Потім подають в пальчиковий холодильник (3) холодну воду, прилад підключають до водоструминної помпи і, повільно відкриваючи краник, створюють вакуум. Після повного вакуумування приладу при потребі дуже повільно проводять нагрівання до тих пір, поки на поверхні пальчикового холодильника (3) не припиниться осадження кристалів. Температуру нагріву підвищують повільно, щоб запобігти розбризкуванню очищуваної речовини (1).

Після завершення сублімації прилад охолоджують, дуже обережно відключають вакуум і відкривають; при відкритті неприпустимим є різке встряхування приладу (при необхідності прогрівають з'єднувальний шліф),

щоб не спричинити «осипання» кристалів сублімату (4) з охолоджуючого пальчикового холодильника (3). Після цього очищений продукт (4) переносять шпателем на годинникове скло чи на фільтрувальний папір.



Прилад для сублімації у вакуумі.

1. Речовина, яку очищують. 2. Колба чи ємність для вакуумування. 3. Пальчиковий водяний холодильник. 4. Сублімат (продукт возгонки). 5. Нагрівач (водяна, масляна чи піщана баня).

Слід відзначити, що сублімація, як метод очистки, зручна тоді, коли випаровується лише основний продукт. Не всі органічні речовини здатні сублімуватись. Так, найчастіше сублімацію використовують для очистки хінонів, багатоядерних ароматичних вуглеводнів (нафталін, антрацен), ароматичних кислот (бензенова кислота). З метою очистки сублімацію застосовують перш за все в тих випадках, коли очистка органічних речовин методом перекристалізації проблематична (смолистість речовини, дуже висока або дуже низька її розчинність в звичайних розчинниках чи при наявності дуже малої кількості речовини). Цей метод зручний тим, що можна очистити речовину майже без втрат з достатньо високим виходом

чистого продукту (98-99 %), що дуже важливо при роботі з малими кількостями, наприклад, меншими від 0.1 г.

Хроматографічні методи

В 1903 році М.С. Цвет відкрив хроматографічний метод розділення, очистки і аналізу органічних речовин. В наш час цей метод завдяки високій ефективності, досяг широкого використання. Так, зокрема, хроматографічні методи застосовуються в біохімічних дослідженнях, при розділенні деяких природних речовин (особливо природних барвників), при аналізі амінокислот, тощо.

Хроматографічний метод ґрунтується на відмінності в швидкості переміщення речовин при проходженні їх через двофазну систему, що зумовлено різною взаємодією їх з компонентами фаз.

В залежності від агрегатного стану рухомої фази, розрізняють два види хроматографії – *рідинну* та *газову*.

Виходячи з природи сорбенту, розрізняють адсорбційну, розподільчу (абсорбційну) та іонообмінну хроматографії. Так, при адсорбційному хроматографічному методі сорбція (поглинання) речовин відбувається на поверхні твердого тіла – адсорбенту. В розподільчій хроматографії компоненти суміші абсорбуються по всьому об'єму нерухомої рідкої фази, що знаходиться на твердому носії. У випадку іонообмінної хроматографії сорбентом є іонообмінні смоли, які містять основні або кислотні групи, і процес розподілу, в цьому випадку, оснований на зворотньому іонному обміні кислотно-основних груп іонообмінної смоли з групами компонентів суміші.

Слід відзначити, що хроматографічні методи також широко використовуються в препаративній органічній хімії для аналізу реакційних сумішей та для препаративного виділення продуктів реакції, а саме, для:

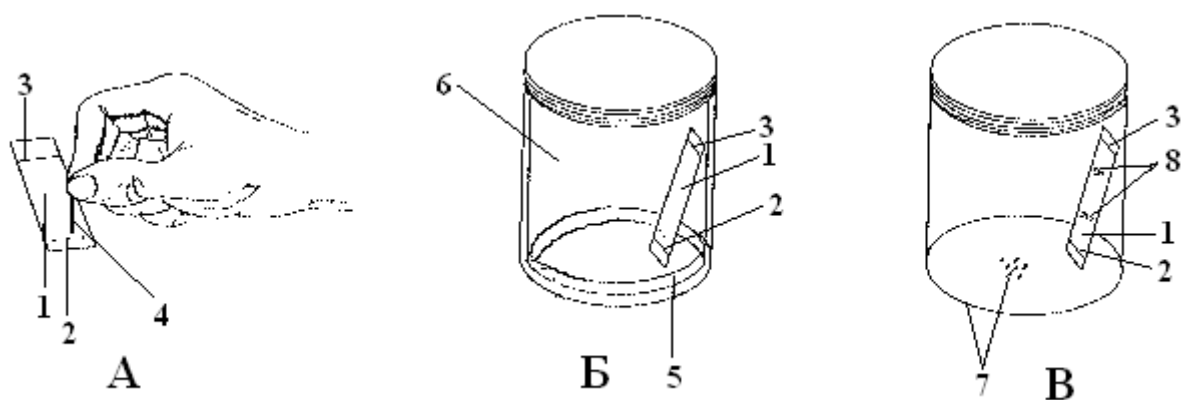
а) контролю за повнотою перебігу реакції;

б) перевірки одержаних сполук на чистоту;

в) розділення суміші речовин.

Найбільш поширеними є тонкошарова хроматографія на пластинках (ТШХ) та колонкова хроматографія.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) – один з найбільш широко вживаних методів в органічному практикумі. Розділення проводять на пластинці (“Sorbfil” чи “Silufol”) з готовим закріпленням шаром сорбенту (силікагель чи оксид алюмінію), нанесеним на пластмасову основу чи на алюмінієву фольгу. Великі листи (пластинки) розрізають на смужки потрібного розміру.



Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ): а) нанесення досліджуваного розчину; б) проявлення хроматографії елюентом; в) визначення речовин за допомогою йоду.

1. Хроматографічна пластинка. 2. Лінія старту. 3. Лінія фінішу. 4. Сляний капіляр. 5. Елюент (розчинник-проявник). 6. Хроматографічна камера. 7. Ємність з кристаликами йоду. 8. Плями розділених речовин після проявки.

На практиці ТШХ проводять наступним чином. Спочатку розведений розчин досліджуваної речовини (концентрація 1-2 %) в леткому розчиннику наносять за допомогою скляного капіляру (4) на лінію старту (2) хроматографічної пластинки (1). Лінію старту (2) помічають на

бокових краях пластинки (1) чи легко проводять (щоб не пошкодити шару сорбенту) олівцем на відстані 1 см від нижнього краю пластинки (1) таким чином, щоб лінія старту (2) не була занурена в елюент (розчинник-проявник або суміш відповідних розчинників) (5).

Після нанесення 2-3 крапель пластинку просушують в струмені теплого сухого повітря (чи просто на повітрі) і потім занурюють в хроматографічну камеру (6), заповнену попередньо елюентом таким чином, щоб лінія старту (2) опинилась над його поверхнею. Слід відзначити, що для підвищення ефективності хроматографічного розділення пластинку (1) по можливості намагаються розмістити в хроматографічній камері (6) практично вертикально. Потім, коли в процесі хроматографування фронт розчинника підніметься майже до верху хроматографічної пластинки (1), її виймають із хроматографічної камери (6) і відразу (щоб леткий елюент не встиг випаритись) олівцем помічають положення фронту розчинника – лінію фінішу (3). Потім пластинку сушать і проявляють. Визначають розміщення плям речовин (8) в УФ світлі (254 нм) або поміщують хроматографічну пластинку (1) в ємність з кількома кристаликами йоду (7). Пари йоду розчиняються в органічних «плямах», забарвлюючи їх в жовтий колір; для більш чіткого проявлення пластинку потім змочують водою.

Висота, на яку піднімається по пластинці «пляма» органічної сполуки, залежить від спорідненості останньої до сорбенту і полярності використаного елюенту.

Для чистих розчинників, які використовуються в якості елюентів, існує елюотропний ряд, в якому елюенти розміщені в порядку збільшення їх полярності: *n*-пентан, циклогексан, чотирихлористий карбон, толуен, дихлорометан, діетиловий етер, етилацетат, ацетон, етанол, метанол, вода, оцтова кислота, піридин.

В хроматографічних методах характеристикою кожної речовини являється значення R_f :

$$R_f = \frac{\text{Віддалення "плями" речовини від лінії старту}}{\text{Віддалення фронту розчинника від лінії старту (відстань між лініями старту та фінішу)}}$$

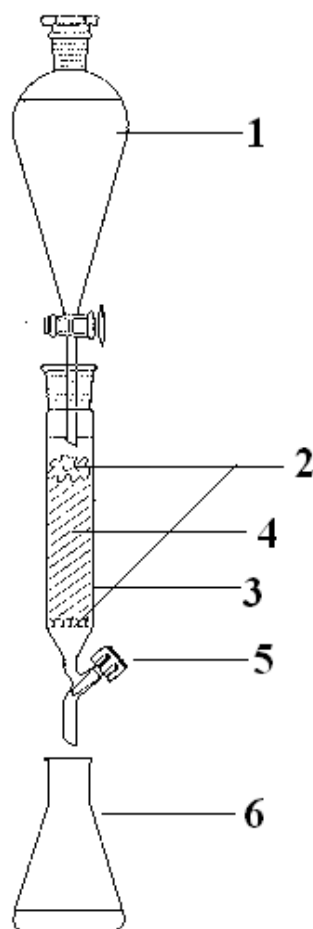
При проведенні ТШХ різні сполуки, які знаходяться в суміші, піднімаються з різними швидкостями, в залежності від їх спорідненості до сорбенту. Ідентичність значення R_f сполуки, яка знаходиться в суміші, із значенням R_f речовини порівняння, дає достатню підставу вважати, що вони однакові. Але, так як сорбенти та умови проведення цих досліджень можуть бути різні, а склад суміші розчинників досить важко відновити точно, необхідно довести, що значення R_f є однаковими. Для цього хроматографують суміш і речовину порівняння поряд одну з одною на одній і тій же хроматографічній пластинці, щоб переконатися в точному співпадінні плям.

Слід відзначити, що метод ТШХ може бути використано лише для малих кількостей речовин.

Колонкова хроматографія – це метод для розділення сумішей органічних речовин в препаративних цілях. Існує декілька різновидів препаративної колонкової хроматографії, які відрізняються за типами колонок і, особливо, за методами пропускання елюенту, а саме: колонкова хроматографія з «гравітаційним елююванням» (елюювання відбувається під дією власної сили тяжіння), більш швидкі й ефективні флеш-хроматографія (елюювання відбувається під дією сильного тиску), хроматографія середнього тиску та флеш-хроматографія на сухій колонці.

Найбільш поширеною в органічному практикумі являється колонкова хроматографія з «гравітаційним елююванням». В цьому випадку розділення суміші здійснюють на колонці (3), яка представляє собою скляну трубку, заповнену сорбентом (оксид алюмінію або

силікагель) (4), що виконує роль пористого шару, через який протікає рухома фаза.



Колонкова хроматографія.

1. Ділильна лійка з елюентом. 2. Скляна вата або скляний фільтр. 3. Хроматографічна колонка. 4. Сорбент. 5. Краник хроматографічної колонки (по можливості із тefлону без змазки). 6. Приймач для збору фракцій.

Для виділення речовин із хроматограм найчастіше в лабораторії використовують спосіб вимивання (елюювання) адсорбованих речовин у вигляді окремих фракцій (елюатів). При цьому рухомою фазою (елюентом) як правило являється органічний розчинник типу гексану чи петролейного ефіру. Суміш, яку розділяють, за допомогою розчинника поміщують у верхню частину хроматографічної колонки, де вона сорбується нерухомою

фазою (4), а потім через колонку за допомогою ділильної лійки (1) неперервно пропускають елюент. Кожен компонент суміші переноситься вниз по хроматографічній колонці (2) елюентом із швидкістю, яка залежить від його спорідненості до сорбенту. В ідеальному випадку суміш розділяється на окремі компоненти (шари), які повільно, по мірі елюювання опускаються вниз по хроматографічній колонці (2) і в кінцевому випадку збираються в приймач (6).

Слід зауважити, що полярні сполуки (спирти, аміни, карбонові кислоти), які сильно адсорбуються, рухаються по хроматографічній колонці повільніше, ніж менш полярні сполуки (вуглеводні, етери, карбонільні сполуки), які адсорбуються менш сильно.

У випадку розділення суміші безбарвних речовин за ходом елюювання спостерігають, відбираючи рівні об'єми фракцій елюенту. Кожну порцію (фракцію) аналізують за допомогою ТШХ на присутність того чи іншого компонента суміші. Потім відповідні порції об'єднують, видаляють розчинник на роторному випарювачі і таким чином отримують чистий компонент суміші.

При розділенні забарвлених речовин можна візуально спостерігати появу забарвлених зон на безбарвних адсорбентах. У цьому випадку обережно виштовхують сорбент з адсорбованими речовинами на скляну пластинку, розрізають на відповідні зони й з кожної зони окремо десорбують, методом елюювання, відповідний компонент суміші.

Для того, щоб оцінити втрати при хроматографічному розділенні, суміш, яку розділяють, зважують перед початком хроматографування і після розділення зважують кожний компонент суміші. За сумарною масою компонентів суміші розраховують втрати методу.

Перегонка (дистиляція)

Метод перегонки (дистиляції) широко застосовується для очистки і розділення суміші речовин (як правило рідин), які мають різні температури кипіння. Цей метод може бути використано лише тоді, коли речовина, яку переганяють, досить стійка до нагрівання і практично не розкладається при температурі кипіння.

Перегонка являє собою процес, який включає часткове випаровування суміші та наступну конденсацію утвореної пари. В результаті конденсації пари одержують рідину, склад якої відрізняється від складу вихідної суміші. Шляхом перегонки розділяють суміші рідин, всі компоненти яких леткі, тобто мають визначений, хоч і різний тиск пари. Розділення перегонкою ґрунтується на різній леткості компонентів суміші за однієї і тієї самої температури, а тому при перегонці всі компоненти суміші переходять у пароподібний стан у кількостях, пропорційних їх леткості. Тобто, парова фаза завжди містить більшу кількість низькокиплячого компоненту, ніж їх суміш в рідкому стані.

При випаровуванні встановлюється рівновага між рідиною та парою і відповідний тиск пари. Значення цього тиску залежить від природи рідини і температури, причому з підвищенням температури тиск пари над рідиною підвищується.

Деякі сполуки в певних співвідношеннях утворюють суміші, при перегонці яких, склад пари не відрізняється від складу рідини, тобто, ці суміші киплять при однаковій температурі. В цьому випадку речовини стають нероздільними методом перегонки. Такі суміші називають азеотропними.

Існує два способи перегонки – проста перегонка і ректифікація.

За умовами проведення розрізняють три види простої перегонки: при атмосферному тиску, у вакуумі та з водяною парою.

Найбільш часто в лабораторному практикумі використовується проста перегонка при атмосферному тиску. Вона є найбільш ефективною при розділенні суміші рідин у випадку, якщо компоненти цієї суміші відрізняються за температурами кипіння не менше, ніж на 10°C ; з метою очистки просту перегонку при атмосферному тиску використовують у випадку, якщо нагрівання не супроводжується розкладом речовини, або якщо рідина, яку переганяють, має не дуже високу температуру кипіння. Вона здійснюється в таких випадках:

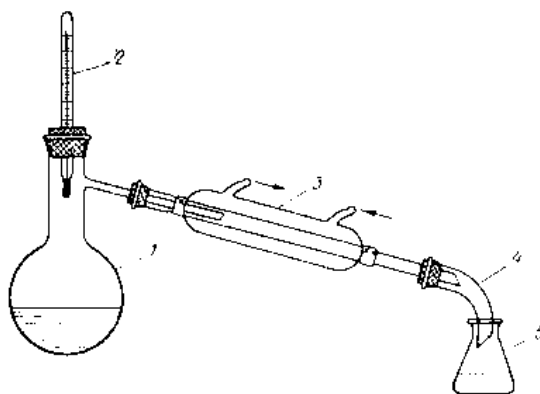
1. Для перевірки чистоти речовини за допомогою визначення температурного інтервалу температури кипіння. Чисті речовини переганяються в інтервалі $1-2^{\circ}\text{C}$. Для ідентифікації речовини отримане значення температури кипіння порівнюють з температурою кипіння даної речовини, наведеною у довідковій чи оригінальній літературі.

2. Для відділення рідини від розчинних в ній твердих, нелетких речовин.

3. Для розділення сумішей рідин, температури кипіння яких відрізняються більше ніж на 10°C .

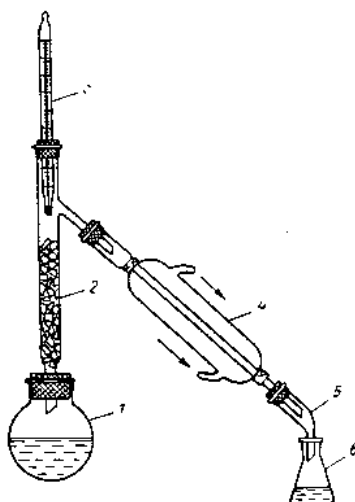
4. Для відділення продуктів окиснення і полімеризації, які досить часто утворюються при зберіганні органічних речовин під дією зовнішніх чинників (перегонка дає можливість від них позбутися). Для органічних синтезів потрібно використовувати "свіжоперегнану", тобто чисту речовину.

Проста перегонка здійснюється на приладі, який складається із колби В'юрца (1), термометра (2), холодильника Лібіха (3), алонжа (форштоса) (4) і приймача (5).



Прилад для перегонки при атмосферному тиску.

При перегонці речовин, що мають температуру кипіння понад 150 °С використовують так звані повітряні холодильники, роль яких може виконувати і холодильник Лібіха без водяного охолодження. Для здійснення простої перегонки колба В'юрца заповнюється не більше, ніж на 2/3 її об'єму.



Прилад для фракційної перегонки при атмосферному тиску.

1 - колба для перегонки; 2 - дефлегматор; 3 - термометер; 4 - холодильник; 5 - алонж; 6 - приймач конденсата.

Зазвичай, температура рідини при нагріванні вища, ніж температура пари, внаслідок перегріву. При відсутності центрів кипіння перегрів буває досить значним, що викликає сильні поштовхи рідини, які можуть

викливати перекидання рідини із колби В'юрца у холодильник. Для запобігання цього в рідину вносять запаяні з одного боку капіляри відкритим кінцем вниз, або шматочки подрібненої порцеляни. При цьому здійснюється рівномірне кипіння рідини.

Простою перегонкою можна якісно розділити тільки ті рідини, різниця температур кипіння яких не менша 50 °С. Якщо ж різниця температур кипіння сполук, що входять до окладу суміші менша 50 °С, використовується так звана, фракційна (дробна) перегонка.

Найпростішим видом такої перегонки є той, при якому використовуються дефлегматори. Дефлегматор конденсує частину пари суміші, що переганяється, і забезпечує тісний контакт між рідиною, яка стікає донизу (флегма) з парами, що піднімаються вгору. В цих проміжних потоках відбувається безперервне збагачення парів низько кип'ячим компонентом в той час як стікаюча вниз флегма збагачується високо кип'ячим компонентом.

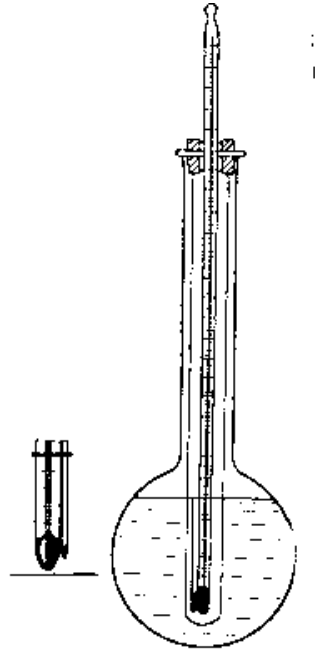
Вимірювання температури топлення органічних речовин

Температура топлення є фізичною константою індивідуальної речовини і визначається для кожної одержаної речовини, оскільки є одним із критеріїв попередньої оцінки чистоти органічної сполуки.

За температуру топлення речовини приймається максимальна величина інтервалу температур від початку топлення (поява першої краплини) до кінця топлення (весь зразок розплавлений), що не змінюється після очистки речовини різними методами. Звичайно, визначення температури топлення проводять у капілярі, що опускається разом з термометром у нагріваючий приладі.

Методика вимірювання температури топлення передбачає два наступні етапи:

1. Заповнення капіляру. На рівну поверхню насипають невелику кількість досліджуваної речовини і відкритим кінцем капіляра набирають речовину, яку зміщують до запаяного кінця, обережно стукаючи капіляром по твердій поверхні, а потім утрамбовують, кидаючи капіляр через вертикально поставлену на стіл скляну трубку висотою 90-100 см. Процес повторюють до тих пір, поки утрамбований шар не буде рівним 2-2.5мм.



2. Капіляр прикріплюють до термометра як показано на рисунку. Термометр з капіляром поміщають у пробірку, слідкуючи за тим, щоб капіляр не торкався стінок пробірки. Нагрівання проводять повільно, збільшення температури має бути до 4°C за хвилину. Однак швидкість підвищення температури біля точки плавлення не повинна збільшуватись більше як на 1°C за хвилину. Необхідно весь час уважно слідкувати за показниками термометра і за капіляром з речовиною, щоб зафіксувати температуру при якій з'явиться рідка фаза у капілярі і вся речовина стане прозорою рідиною. Якщо початок розплавлення прийшовся на 88°C , а повністю речовина розплавилася при 90°C , то скорочений запис має вигляд: $T_{\text{топл}} = 88-90^{\circ}\text{C}$.

ТЕОРІЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ГІБРИДИЗАЦІЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ. НОМЕНКЛАТУРА

План лекції.

1. Добутлерівський період розвитку органічної хімії. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова. Поняття про ізомерію.
2. Природа зв'язків в органічних сполуках sp^3 -, sp^2 - , sp -гібридизація атома Карбону. Будова одинарного, подвійного та потрійного зв'язків.
4. Спряжені системи. Ароматичність. Взаємний вплив атомів в молекулах органічних сполук.
5. Класифікація органічних реакцій за характером хімічного перетворення (заміщення, приєднання, відщеплення, ізомеризація), в залежності від способу розриву зв'язку у вихідній молекулі (гомолітичний, гетеролітичний). Поняття про проміжні частинки - радикали, карбокатиони, карбаніони. Класифікація іонних реакцій та реагентів (нуклеофільні, електрофільні).
6. Класифікація та номенклатура органічних сполук.

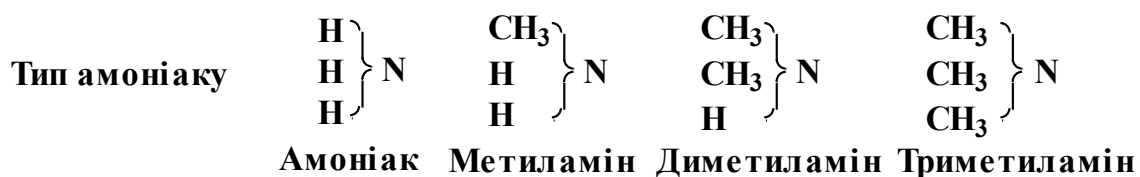
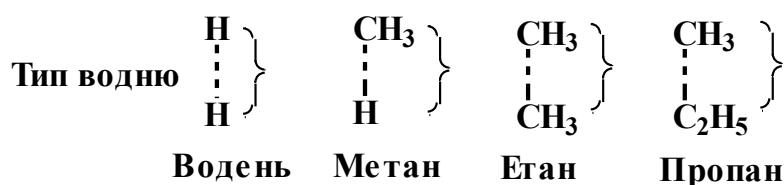
Теорія будови органічних сполук

В процесі накопичення емпіричного матеріалу в органічній хімії гостро постала проблема теорій й гіпотез, які б пояснювали будову отриманих органічних сполук. Серед цілого ряду відомих історії розвитку органічної хімії такого роду теорій найбільш відомими є теорія типів й теорія радикалів. Після відкриття реакції заміщення (металепсії) Дюма замість віталістичної теорії запропонував ідею унітаризму хімічних сил, яка лягла в основу теорії типів. Було запропоновано визначення хімічного типу: “Під тілами одного і того ж хімічного типу розуміються такі речовини, які характеризуються одними і тими ж основними реакціями, при умові, що ці тіла є утворені із однакового числа еквівалентів і що

вважається можливим довести сполучення цих еквівалентів одним і тим же способом”.

Теорія типів – всі органічні сполуки розглядались як похідні найпростіших речовин, так званих «типів».

Жерар справедливо називав розподіл органічних сполук за типами, унітарною системою, оскільки такий розподіл усував всяке припущення про принцип протилежності всередині сполуки. Всяка хімічна сполука розглядалась тут як щось ціле, однорідне.

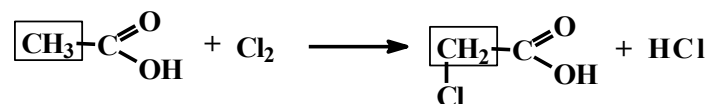


Основним недоліком цієї теорії було те, що вона, відображаючи аналогію у властивостях органічних сполук, абсолютно не торкалась будови органічних речовин (на думку авторів це було невпізнаним явищем!), а отже, не могла бути універсальною і не мала функції прогнозування.

Теорія радикалів – радикали розглядались як групи атомів, які є незмінні в хімічних реакціях. Наприклад радикал CH_3 (метил) міститься як в метані, так і в метанолі, оцтовій кислоті, ацетилхлориді, тощо:



Згодом було показано, що радикал не можна вважати незмінним фрагментом, наприклад при хлоруванні оцтової кислоти отримують хлороцтову кислоту, чим «руйнують» метильний радикал:



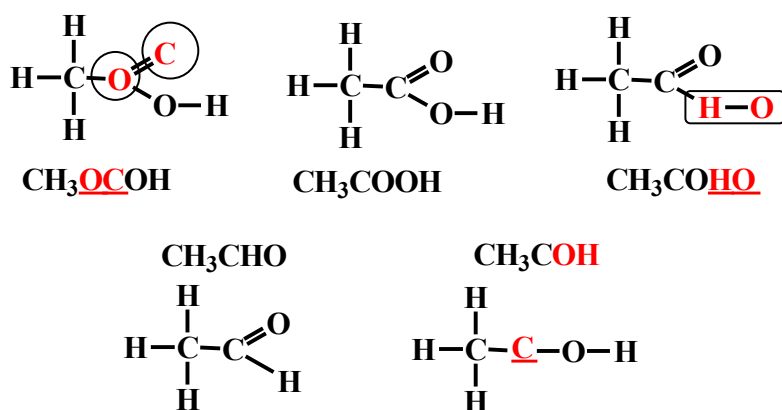
Згодом хіміки зустрілись з явищем ізомерії. Так, в 1824 році Лібіх одержав фульмінати (AgNCO), а Веллер – ціанати (AgOCN), які, маючи однакові емпіричні формули, володіли різними властивостями. Явище ізомерії теорія радикалів намагалася пояснити тією обставиною, що в одній і тій же сполуці радикали можуть бути з'єднанні по-різному.

Револьюційним проривом в уявленні будови органічних сполук стала відкрита в 1861 році О.Бутлеровим теорія хімічної будови. Саме вона започаткувала сучасні уявлення в органічній хімії і вважається базовою.

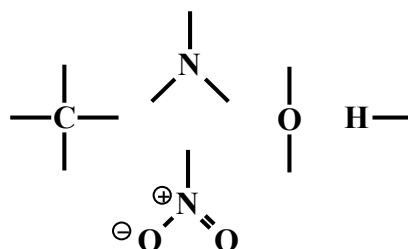
Саме теорія типів разом із теорією валентності стали передумовою для створення “структурної теорії” Бутлерова, тобто, теорії хімічної будови органічних сполук. Термін “структура” вперше було використано в 1861 році О.М.Бутлеровим для позначення взаємного зв'язку між атомами в молекулі. Він стверджував, що структура разом із складом визначає фізичні й хімічні властивості сполук.

18 Вересня 1861 року на третьому з'їзді німецьких лікарів і природодослідників в місті Шпейєрі (Баден-Вюртемберг) О.М.Бутлеров зробив свою славетну доповідь на тему: ”Про хімічну будову тіл”. У цій доповіді він виклав в цілком закінченій формі нові погляди на будову органічних сполук.

1. Атоми в молекулі сполучені не безладно й хаотично, а в певній послідовності, відповідно до їх валентності. Під хімічною будовою слід розуміти послідовність сполучення атомів в молекулі.



Це положення передбачає чітке знання валентностей елементів, які є складовими органічних молекул:



2. Властивості молекули органічних речовин залежить від того, які атоми входять до її складу, скільки їх і в якій послідовності вони сполучені, тобто, від хімічної будови та просторового їх розміщення.



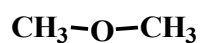
Це положення фактично дало визначення явищу ізомерії. Тобто, ізомерами є сполуки, які мають однаковий якісний й кількісний склад а різну будову, а також різні хімічні й фізичні властивості.



Спирт

Рідина

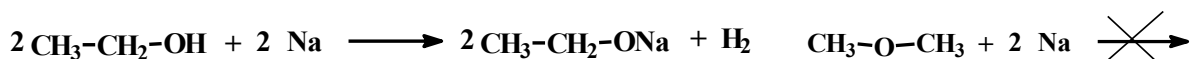
Реагує з натрієм:



Етер

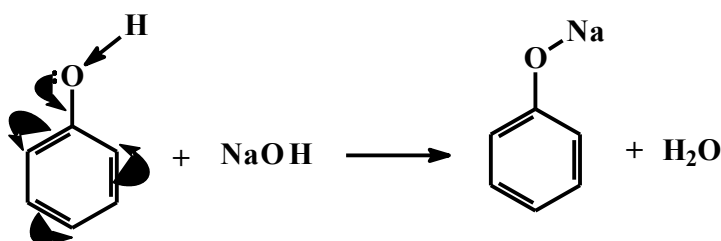
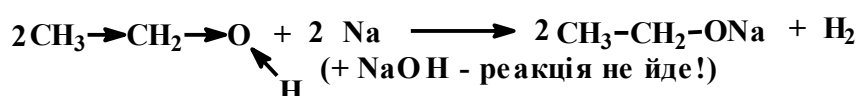
Газ

Не реагує з натрієм:



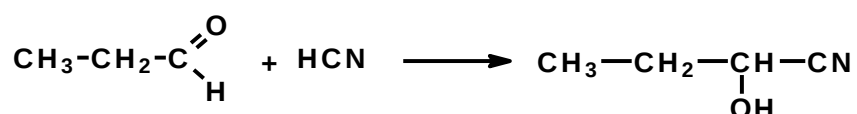
Так, ізомери одного класу мають практично ідентичні хімічні властивості, але відрізняються за фізичними властивостями (наприклад, температурою кипіння).

3. Атоми або групи атомів, які з'єднані в молекулі, взаємно впливають один на одного, чим визначають реакційну здатність молекули. Так, взаємний вплив пояснює підвищену кислотність ароматичних спиртів, тобто фенолів, в порівнянні з аліфатичними спиртами.

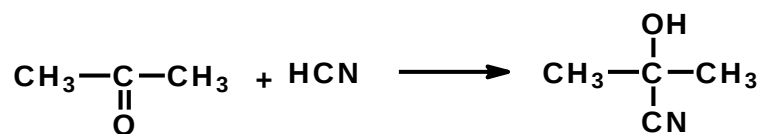


4. Хімічні властивості речовин дають можливість встановити їх будову, і навпаки, за хімічною будовою речовини можна передбачити її властивості. Це положення вказує на тісний взаємозв'язок хімічної будови та властивостей органічних речовин. Так, маючи речовину з хімічним складом $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ і, знаючи, що вона дає реакцію “срібного дзеркала”, приєднує одну молекулу синильної кислоти (H-CN) та відновлюється воднем до пропанолу, можна зробити висновок, що дана сполука належить до класу альдегідів (пропаналь), а не до однакових за брутто-формулою кетонів (ацетон) чи ненасичених спиртів (аліловий спирт).

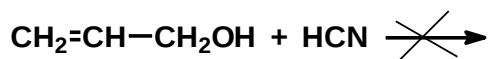
а) реакція із синильною кислотою



Пропаналь

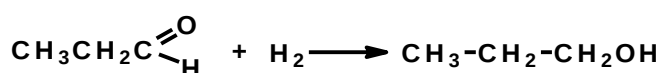


Ацетон



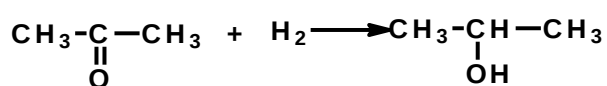
Аліловий спирт

б) відновлення воднем



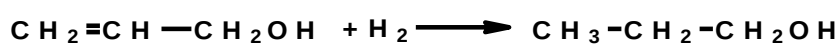
Пропаналь

Пропанол



Ацетон

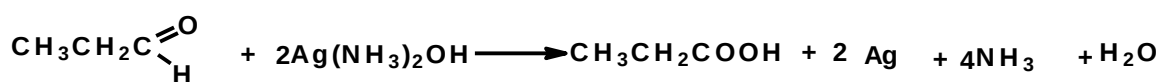
Ізопропанол



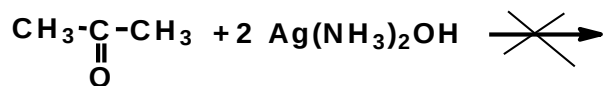
Аліловий спирт

Пропанол

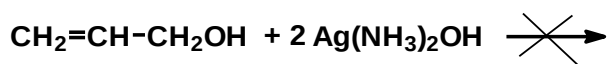
в) реакція “срібного дзеркала”



Пропаналь



Ацетон



Аліловий спирт

Теорія будови органічних сполук дозволила систематизувати величезну емпіричну базу одержаних органічних сполук й дозволила, завдяки функції прогнозування, вийти на шлях цілеспрямованого синтезу нових органічних сполук.

Природа зв'язку в органічних сполуках

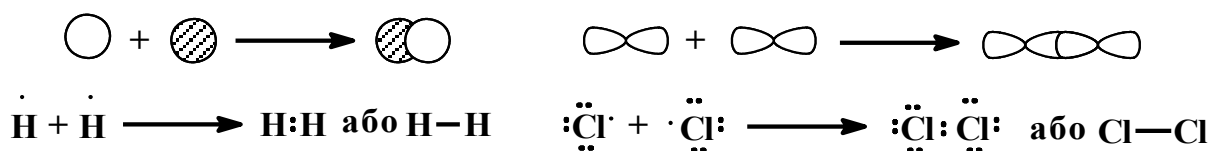
Для кращого розуміння природи хімічного зв'язку варто згадати базову інформацію про будову атомів:

1. Кількість негативно заряджених електронів в атомі елементу рівна позитивному заряду ядра атому і порядковому номеру елемента в періодичній таблиці хімічних елементів.

2. Електрони в атомах розміщуються на певних енергетичних рівнях й підрівнях; кількість енергетичних рівнів рівна номеру періоду, в якому міститься хімічний елемент.

3. Кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів малих періодів рівна номеру групи, в якій міститься цей елемент.

Найбільш поширеним в органічних молекулах є ковалентний зв'язок, тобто, зв'язок, утворений між атомами внаслідок узагальнення їх зовнішніх валентних електронів. Суть цього явища полягає в наступному: при зближенні двох атомів електронна хмара (валентних електронів) одного атому починає притягуватись ядром другого атому, а електронна хмара другого атому притягуватиметься ядром першого атому. Внаслідок цього електронні хмари валентних електронів частково перекриваються (максимально більшому зближенню атомів перешкоджає відштовхування позитивно заряджених ядер атомів) і в результаті утворюється «ділянка» спільної електронної хмари, на якій є максимальною імовірність перебування вищезгаданих валентних електронів і максимальна електронна щільність якої у просторі розміщена між ядрами атомів:



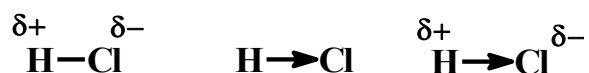
Перекривання s-s електронних хмар

Перекривання p-p електронних хмар

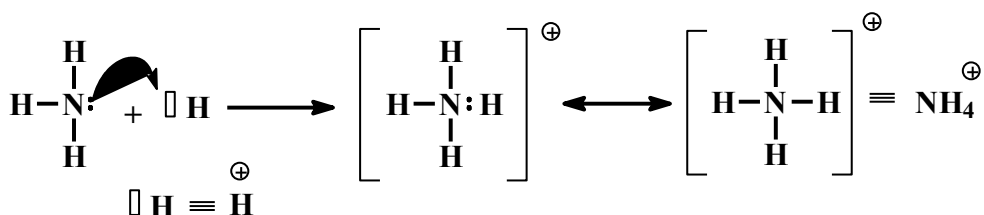
Чим більше перекриваються електронні хмари при сполученні атомів, тим більше виділяється енергії і тим міцніший утворений хімічний зв'язок.

Таким чином, ковалентний зв'язок – це зв'язок, утворений між атомами, внаслідок узагальнення (перекривання) їх зовнішніх електронів (електронних хмар).

Ковалентний зв'язок може бути неполярним (перекриваються електронні хмари валентних електронів однакових атомів, наприклад: H-H чи O=O) і полярним (перекриваються електронні хмари валентних електронів атомів з різною електронегативністю, наприклад: H-O чи C=O), причому, у випадку полярного ковалентного зв'язку спільна електронна хмара більше зміщена в бік більш електронегативного атому, що умовно можна позначити частковими зарядами чи зміщенням електронної густини:

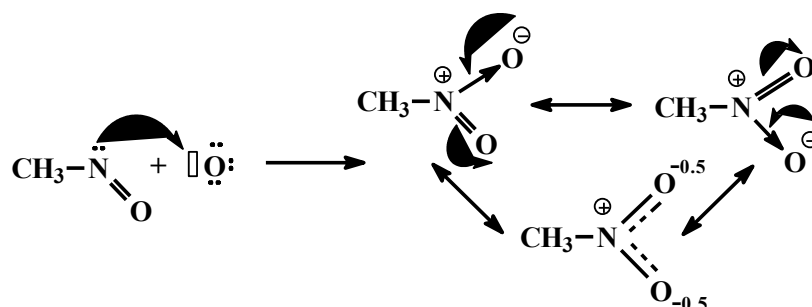


Донорно-акцепторний зв'язок – це зв'язок, що утворюється за участі одного нейтрального атому і одного атому, що містить заряд, в результаті взаємодії пари електронів атому-донора і вільної електронної орбіталі атому-акцептора. Це є один із видів ковалентного зв'язку, класичним прикладом якого є утворення катіону амонію:

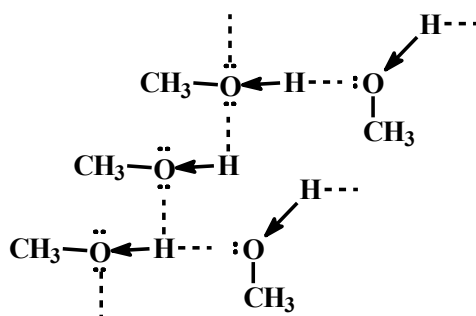


Так, Нітроген має неспарені 2s-електрони (їх ще називають вільними електронами) і виступає донором електронів, а протон, який є Гідроґеном з вільною електронною коміркою, виступає акцептором електронів.

Іншим видом ковалентного зв'язку є семіполярний зв'язок – це зв'язок між двома нейтральними атомами, що утворюється в результаті взаємодії пари електронів атому-донора і вільної електронної орбіталі атому-акцептора. Класичним прикладом є зв'язок між Нітроґеном й Оксисеном в нітро-групі:

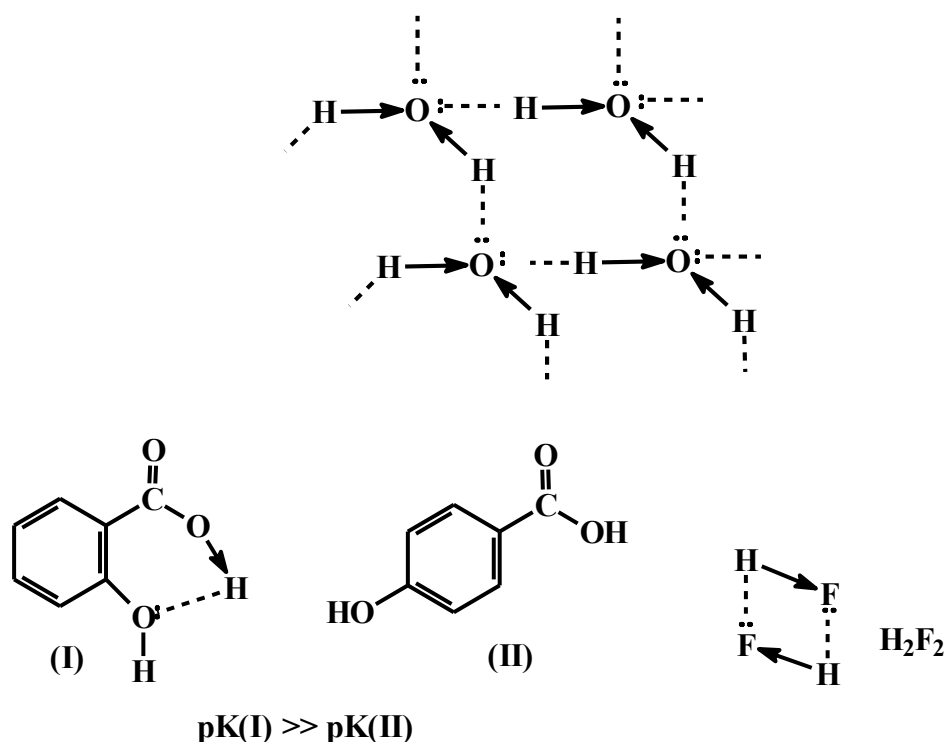


Водневий зв'язок – це зв'язок, утворений між атомом Гідроґену який зв'язаний із електроно-акцепторним замісником однієї молекули і сильно електронегативним атомом (F, O, N, Cl) іншої молекули внаслідок їх електростатичного притягування, тобто, фактично це є частковий випадок донорно-екцепторної взаємодії, при якій атом Гідроґену дає на утворення зв'язку лише частковий позитивний заряд, а не вакантну електронну орбіталь (повний позитивний заряд):



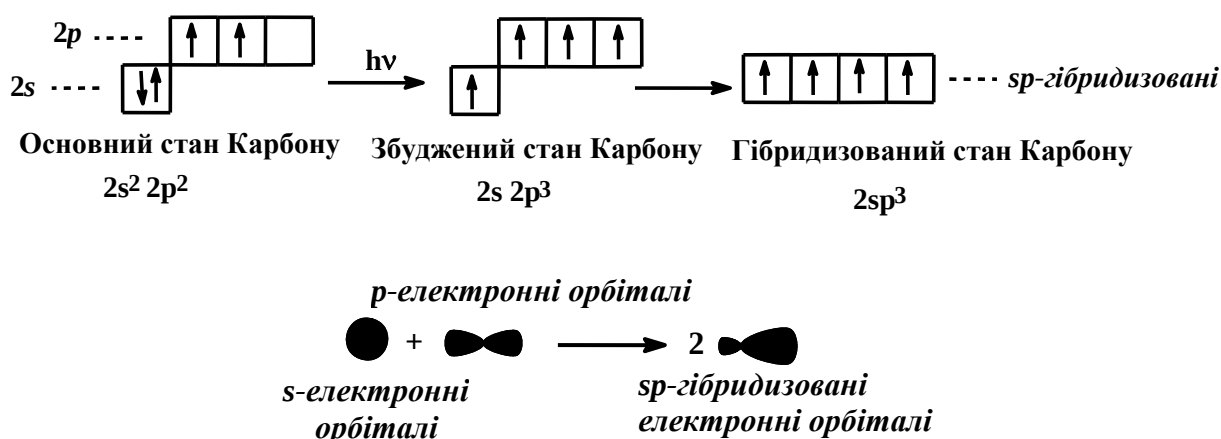
Як наслідок, енергія водневого зв'язку значно нижча енергії ковалентного зв'язку і є на рівні 2-28 кДж/моль, однак, завдяки можливості значної їх кількості вони суттєво впливають на фізико-хімічні властивості

речовин (підвищена температура кипіння й температура топлення, розчинність, в'язкість, зміна кислотності, тощо). Класичним прикладом впливу існування водневого зв'язку на властивості може слугувати молекула води, яка за своїм атомним складом має бути газоподібною і кипіти за розрахунками близько $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, а не при $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$! Аналогічні асоціати можливі і в спиртах, мінеральних й карбонових кислотах (аномальна різниця в силі кислотності), тощо.



Гібридизації атому Карбону. Будова простого, подвійного й потрійного зв'язків

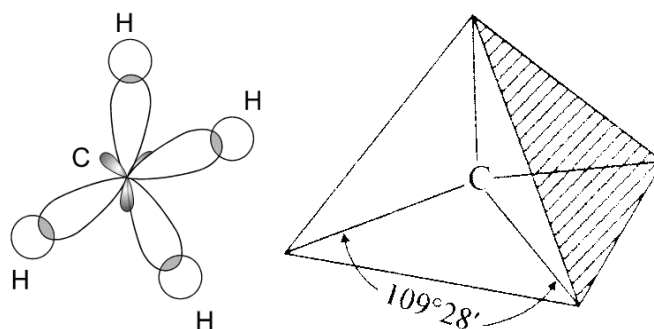
Для атому Карбону характерне явище гібридизації, яке представляє собою збудження атому Карбону при дії зовнішньої енергії (тепло, опромінення) на першому етапі з наступною взаємодією і вирівнюванням за енергією утворених неспарених електронів зовнішнього шару, внаслідок чого утворюються так звані гібридизовані електрони, енергія яких є однакова і за величиною є середнім значенням між енергіями s -електронів і p -електронів вихідного основного стану Карбону.



В процесі гібридизації при дії зовнішньої енергії s -електрони «розпаровуються» й один з них переходить на p -підрівень – така електронна конфігурація характеризує Карбон в збудженому стані. Потім відбувається взаємодія цих новоутворених s -електронів й p -електронів, наслідком якої є зміна їх форми та вирівнювання за енергією. Гібридизовані орбіталі мають форму неправильної витягнутої вісімки:

Залежно від того, скільки електронів Карбону в збудженому стані взаємодіють між собою, утворюючи гібридизовані електрони, можна виділити наступні типи гібридизації атому Карбону:

1. sp^3 -Гібридизація атому Карбону



Будова молекули метану (тетраедрична модель)

sp^3 -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 3 p -електронів; міжорбітальний кут рівний

$109^{\circ}28'$, тобто, sp^3 -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані до вершин правильного тетраедра, що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp^3 -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алканів, наприклад, метану.

sp^2 -Гібридизація атому Карбону

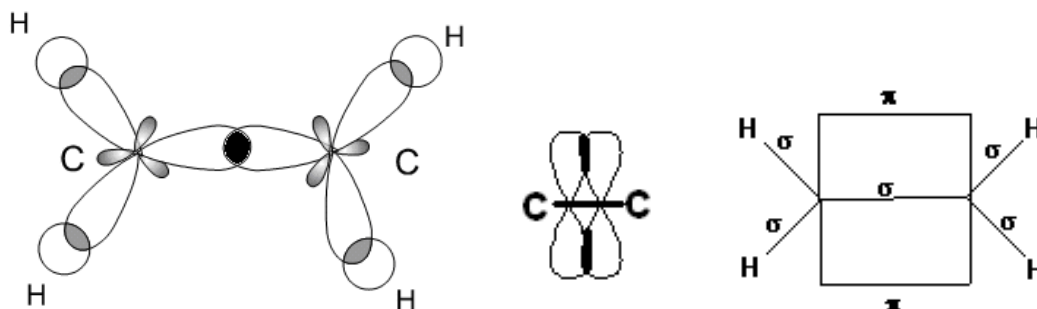
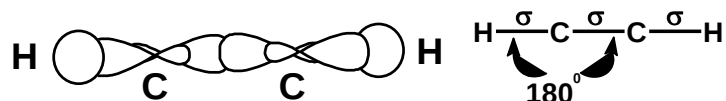


Схема розташування σ - та π -зв'язків у молекулі етилену

sp^2 -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 2 p -електронів, при цьому 1 p -електрон не бере участь в гібридизації (тобто, залишається незадіяним і бере участь в утворенні π -зв'язку, який є перпендикулярним до площини гібридизації); міжорбітальний кут рівний 120° (плоска будова), тобто, sp^2 -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані до вершин правильного трикутника (плоска будова), що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp^2 -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алкенів, наприклад, етилену.

3. sp -Гібридизація атому Карбону



sp -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 1 p -електрону, при цьому 2 p -електрони не беруть участь в гібридизації (тобто, залишаються незадіяними і беруть

участь в утворенні двох π -зв'язків, які є взаємно перпендикулярними до лінії, на якій розташовані гібридизовані Карбони).

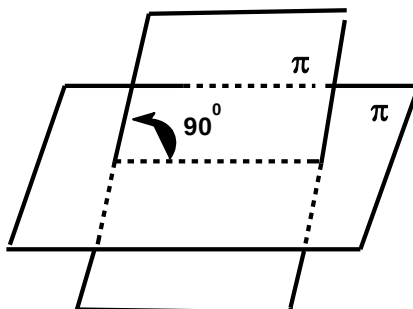


Схема розташування σ - та π -зв'язків у молекулі ацетилену

Міжорбітальний кут рівний 180° , тобто, sp -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані по лінії (лінійна будова), що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алкінів, наприклад, ацетилену.

Спряжені системи. Ароматичність. Взаємний вплив атомів в молекулах органічних сполук

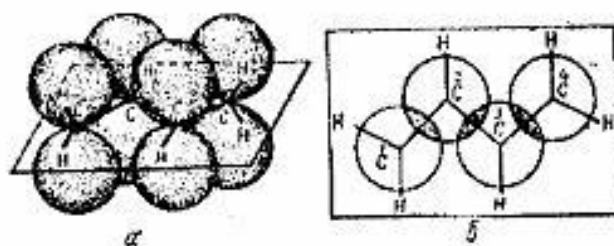
Розглянуті вище типи хімічних зв'язків характеризуються локалізацією електронної густини в міжядерному просторі двох певних атомів. Але існують випадки, коли відбувається делокалізація електронної густини між 3, 4 і більше атомами, що призводить до зміни характеру зв'язку. Це явище характерне для спряжених сполук.

Молекули, в яких чергуються одинарні і подвійні зв'язки, називаються спряженими. Спряжені системи поділяються на:

- системи з відкритим ланцюгом;
- системи із замкнутим ланцюгом.

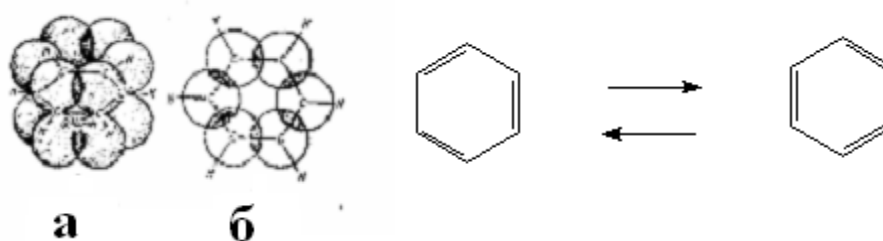
Найпростішою системою з відкритим ланцюгом спряження є молекула 1,3 бутадієну: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В даній молекулі всі атоми

Карбону знаходяться в стані sp^2 – гібридизації. Це означає, що всі σ -зв'язки C-C і C-H лежать в одній площині під кутом 120° . У кожного з чотирьох атомів Карбону є по одній негібридизованій р-АО, які розміщені перпендикулярно до площини σ -зв'язків і перекриваються не тільки між C1 і C2, C3 і C4, а й частково між C2 і C3. В результаті такого додаткового перекривання відбувається спряження двох локалізованих зв'язків з утворенням делокалізованої чотириелектронної π -системи.



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

Делокалізація означає, що π -електронна густина не зосереджена між двома сусідніми р-орбіталями, а розміщена по всій π -електронній системі. Це приводить до того, що енергія спряженої системи зменшується, а зв'язки частково вирівнюються. Довжина подвійного зв'язку збільшується від 0.133 нм (для алкенів) до 0.137 нм, а одинарного – зменшується від 0.154 нм (для алканів) до 0.146 нм. Повне «вирівнювання» спостерігають в молекулі бензену, класичному прикладі системи з замкненим ланцюгом спряження.



Взаємне перекривання 2р-орбіталей у бензені:

а) вигляд збоку; б) вигляд зверху.

Всі атоми Карбону молекули бензену знаходяться в стані sp^2 -гібридизації, а це означає, що всі σ -зв'язки C–C і C–H лежать в одній площині під кутом 120° . У кожного атома Карбону є по одній негібридизованій p -АО, яка розміщена перпендикулярно до площини утворених σ -зв'язків. Другий зв'язок утворюється за рахунок *рівномірного* перекривання всіх шести p -АО *над і під площиною σ -зв'язків*. В бензені немає двоцентрових локалізованих π -зв'язків. π -Зв'язок в молекулі бензену є делокалізованим, тобто немає чистого одинарного чи подвійного зв'язку. Це підтверджують дані спектрального аналізу. Всі зв'язки C–C є однаковими, довжина їх становить 0.139 нм, валентний кут 120° . Бензен проявляє високу термодинамічну стійкість, енергія спряження становить 227,8 кДж/моль. Саме така електронна структура пояснює, чому бензен не знебарвлює бромну воду при звичайних умовах, хоча формально є ненасиченою сполукою.

Тобто, спряження – це перерозподіл електронної густини в системі π -зв'язків, що сприяє стабілізації молекули. Слід відзначити, що ефект спряження можливий не лише для π -електронів (π, π -спряження), але і для p -електронів таких гетероатомів як Оксисен, Сульфур, Нітроген, Фосфор, тощо. В цих молекулах відбувається p, π -спряження; можливе також σ, π -спряження (ефект гіперконюгації). Ефект спряження переноситься також позитивно й негативно зарядженими атомами.

Для багатьох циклічних сполук, які містять спряжену систему, притаманне явище ароматичності.

Отже, під ароматичністю розуміють більшу здатність до реакцій електрофільного заміщення, ніж до реакцій приєднання формально ненасичених сполук.

Умови ароматичності такі:

1) молекула повинна містити замкнутий ланцюг спряження;

2) всі атоми Карбону спряженої системи, які входять до складу циклу, повинні бути в стані sp^2 -гібридизації;

3) виконання *правила Хюккеля*: система повинна містити $(4n+2)$ π - чи p -електронів, де $n = 0, 1, 2, 3...$

Виходячи з цієї формули кількість π - чи p -електронів в ароматичних сполуках дорівнює 2 (катіон циклопропенію), рівна 6 (бензен, фуран, пірол, піридин, тіофен), нафталін має 10 π -електронів ($n=2$), антрацен 14 π -електронів ($n=3$).

Взаємний вплив атомів в молекулах органічних сполук

Взаємний вплив атомів в молекулах органічних сполук передається двома шляхами: за допомогою індуктивного та мезомерного ефектів.

Індуктивний ефект - це перерозподіл електронної густини вздовж системи σ -зв'язків в залежності від електронегативності атомів, які утворюють ці зв'язки. Початком ефекту є зв'язок між атомами з різною електронегативністю.

В органічній хімії зв'язки C–H вважаються неполярними і ними в більшості випадків нехтують, а зв'язки C–O, C–N, C–Hal і т.д. – полярними. Часткові заряди на атомах, які виникають за рахунок поляризації зв'язку і є набагато меншими за одиницю, прийнято позначати δ^+ та δ^- . Замісник X, який притягує електронну густину зв'язку сильніше, ніж атом Карбону, володіє негативним індуктивним ефектом і на ньому виникає заряд δ^- . А замісник X, який відштовхує електронну пару зв'язку, володіє позитивним індуктивним ефектом і на ньому виникає заряд δ^+ . Алкільні групи та негативно заряджений атом Оксигену проявляють +I-ефект, а Hal, –OH, –NH₂, –COOH та ін. проявляють –I-ефект, тим більший, чим більша електронегативність елементів, що входять до їх складу. Електронегативність - це здатність атома в молекулі притягувати до себе

долю електронної густини спільного зв'язку.

Величину електронегативності можна оцінити виходячи з того, що енергія зв'язку залежить від різниці електронегативностей атомів, що утворюють цей зв'язок. Енергія зв'язку тим більша, а зв'язок відповідно тим міцніший, чим більша різниця електронегативностей сполучених атомів (між протилежними за знаком частковими зарядами діють додаткові сили притягання).

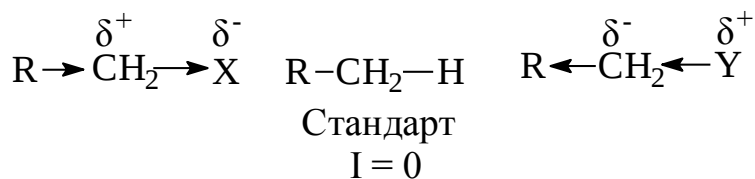
Л. Полінг (1939р.) прийняв електронегативність Флуору (найбільш електронегативний елемент) за 4.0 і обчислив значення електронегативності інших елементів що ілюструється шкалою електронегативностей:

Елемент	K	Na	Al	Si	H	C	S	N	Cl	Br	I	O	F
Електронегативність	0,8	0,9	1,5	1,8	2,1	2,5 2,6 2,7	2,5	3,0	3,0	2,8	2,5	3,5	4,0

Електронегативність елементів збільшується в рядах періодичної системи зліва направо. Оскільки заряд атома у цьому разі збільшується, а кількість електронних оболонок залишається незмінною, то сила притягання зовнішніх електронів до ядра теж зростає. У групах періодичної системи елементів електронегативність зменшується зверху вниз, оскільки збільшення кількості електронних оболонок зумовлює збільшення атомного радіуса і більше екранування ядра атома від зовнішніх валентних електронів.

Електронодонорними замісниками, тобто такими, що проявляють +I-ефект, є алкільні радикали (Alk).

Індуктивний ефект атома Гідрогену зв'язку C-H вважають таким, що дорівнює 0:

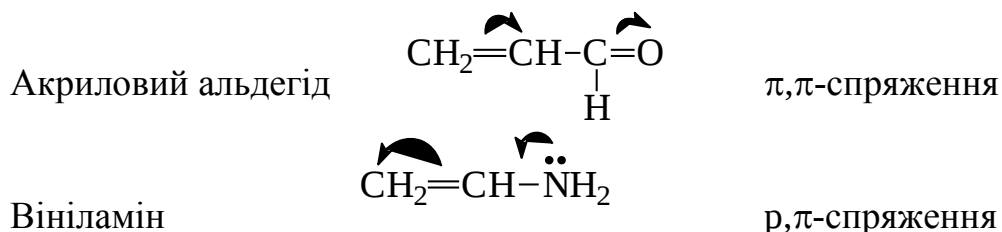


Електроноакцепторними замісниками, тобто такими, що проявляють –I ефект, є галогени, аміно-, гідроксильна, карбоксильна групи.

Природа індуктивного ефекту є електростатична. Ефект діє на 3-4 зв'язки і потім «затухає»

Вплив замісника, який передається по спряженій системі π - чи p - зв'язків з перерозподілом електронної густини, називається мезомерним ефектом (М-ефектом).

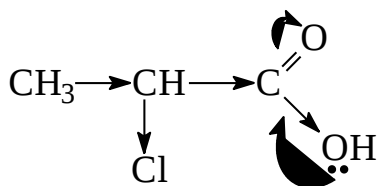
Спряжена система виникає, коли до sp^2 -гібридизованого атому Карбону в молекулі приєднаний замісник, який містить у своєму складі подвійний зв'язок (π, π -спряження) чи p -орбіталь з неподіленою парою електронів (p, π -спряження).



Тому мезомерний ефект ще називають ефектом спряження. Розрізняють позитивний (+M) та негативний (–M) ефекти. Мезомерний ефект позначають зігнутою стрілкою, яка починається на π - чи p -електронах, що зміщуються і закінчується на сусідньому атомі чи зв'язку, до якого ці електрони зміщуються. Він передається по всій системі спряження однаково і проявляє більший в 100-1000 раз вплив, ніж індуктивний ефект, внаслідок більшої рухомості π - чи p -електронів в порівнянні із σ -електронами.

+M-ефект проявляють замісники: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$,

–M-ефект проявляють замісники: $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$.



Ефекти в молекулі 2-хлоропропанової кислоти.

+I (CH_3)

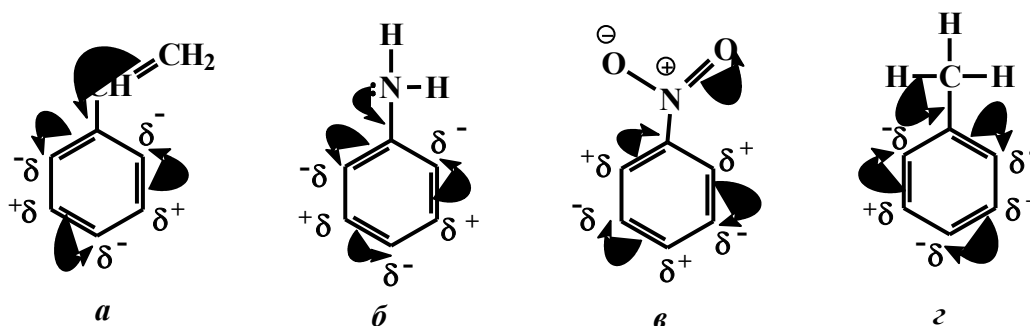
-I (Cl)

-I (OH)

+M (OH)

-M (COOH)

В загальному вплив замісника на електронну густину молекули визначається сумарною дією індуктивного та мезомерного ефектів у випадку одно направленості; у випадку, якщо індуктивний і мезомерний ефекти діють в різних напрямках – індуктивним ефектом нехтують. Всі замісники поділяють на електронодонорні та електроноакцепторні. Електронодонорні замісники *підвищують* електронну густину молекули та збільшують її реакційну здатність в реакціях, де атака здійснюється електрофільними агентами. Електроноакцепторні замісники *зменшують* електронну густину молекули та зменшують реакційну здатність під дією електрофільних агентів. Слід також відзначити, що електронна ароматична система (наприклад, в бензені) є акцептором як π -, так і p -електронів (*a.б*) замісника (крім випадків (*в*), коли замісник в спряженні містить електронегативний атом при кратному зв'язку); в окремих випадках спряжена система ароматичного кільця є навіть акцептором «малорухомих» σ -електронів – ефект гіперкон'югації (*г*).

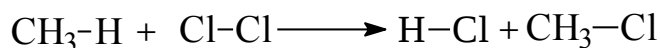
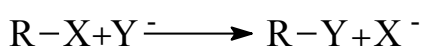


Класифікація органічних реакцій

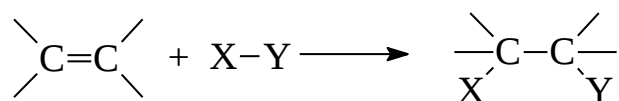
1. За характером хімічних перетворень.

Різні, на перший погляд, реакції мають спільні ознаки, за якими їх можна віднести до кількох типів перетворень.

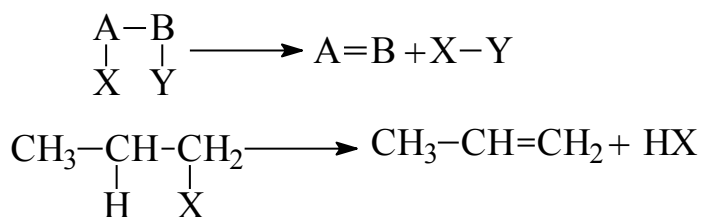
Реакції заміщення або обміну (символ S, англ. substitution – заміщення), під час яких атом чи група атомів молекули заміщуються іншим атомом чи групою атомів. Наприклад:



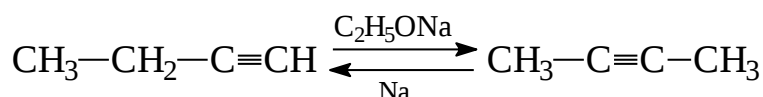
Реакції приєднання або сполучення (символ A, лат. aditione – приєднання), у ході яких відбувається розрив π - або σ -зв'язків і приєднання за місцем розриву цих зв'язків інших молекул або частинок. Наприклад:



Реакції відщеплення або елімінування (від лат. eliminare – відщеплення, символ E), за яких відбувається розрив зв'язків у молекулах з утворенням нових стабільних молекул, ненасичених сполук, циклів, радикалів та ін. Наприклад:

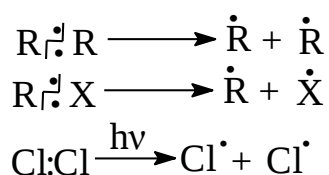


Реакції перегрупування, що супроводжуються зміною порядку зв'язків атомів у молекулах або зміною кратності зв'язків. У разі перегрупувань (ізомеризація, трансмутація) брутто-формула залишається без змін:

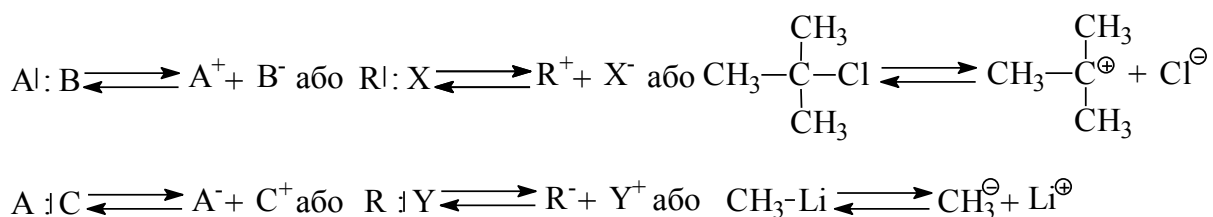


2. За методом розриву або перебудови зв'язків у процесі реакцій вирізняють гомолітичні (радикальні) та гетеролітичні (йонні) реакції.

Гомолітичними (радикальними) називають реакції, за яких розрив зв'язку у молекулах проходить із роз'єднанням пари електронів ковалентного зв'язку. Такий симетричний розрив хімічного зв'язку здебільшого характерний для неполярних або малополярних зв'язків між однаковими атомами або між атомами з близькою електронегативністю, що призводить до утворення вільних радикалів – частинок з неспареними електронами:



Гетеролітичними (йонними) називають реакції, які супроводжуються асиметричним розривом зв'язку. При цьому пара електронів при розриві зв'язку залишається біля атома з більшою електронегативністю, який перетворюється на аніон, а інший атом (менш електронегативний), що утворював цей зв'язок, втративши електрон, стає катіоном:

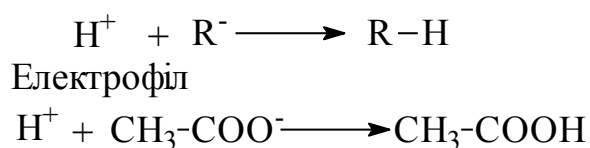


Такий тип розриву (дисоціації) зв'язку характерний для сполук, що мають дуже полярні зв'язки або зв'язки, які легко поляризуються під впливом зовнішнього середовища (реагентів, розчинників і т.ін.).

3. За типом діючого реагенту гетеролітичні реакції можуть бути нуклео- або електрофільними, коли діючі реагенти є відповідно нуклео- або електрофільними частинками (реагентами).

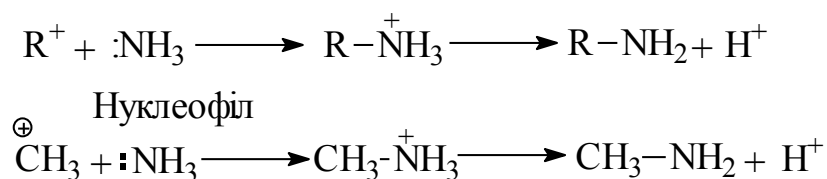
Електрофільними реагентами (від грецького *filos* – любити, *electrophilic* – люблячий електрони, символ E) називають частинки або сполуки з електроноакцепторними властивостями, котрі здатні утворювати ковалентний зв'язок з парою електронів нуклеофілу.

Електрофільні реагенти – це частинки з повним або частковим позитивним зарядом (H^+ , H_3O^+ , Br^+ , карбкатиони і ін.) або сполуки з вакантними валентними орбіталями (BF_3 , AlCl_3 , TeCl_4 , SnCl_4 та ін.). Вони реагують з аніонами, що мають неподілену електронну пару, або з тими атомами нейтральних молекул, які мають підвищену електронну густину:



Нуклеофільними реагентами (від гр. *nucleophilic* – люблячий ядро, символ Nu) називаються такі частинки або сполуки з електронодонорними властивостями, які утворюють ковалентний зв'язок за допомогою своїх неподілених пар електронів. До *нуклеофільних реагентів* належать аніони (Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , RO^- , NC^- , карбаніони та ін.), а також аміни, фосфіни, інші сполуки з вільними електронними парами та частинки з великою

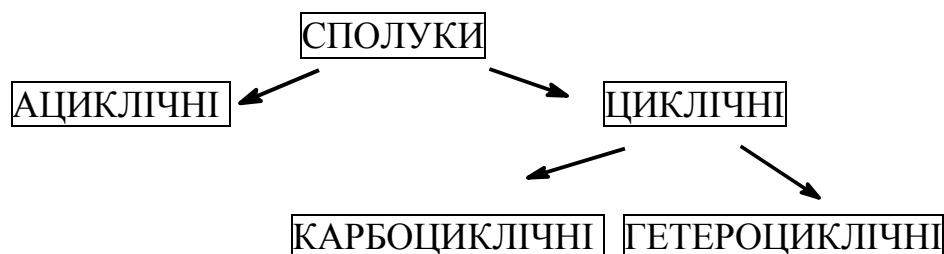
електронною густиною, які можуть реагувати з катіонами або з тими атомами в молекулі, котрі проявляють понижену електронну густиину:



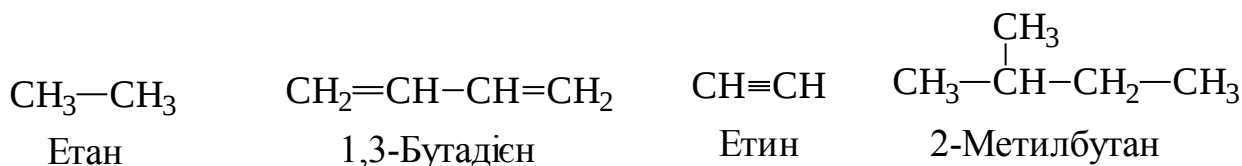
4. За фазовим станом реагуючих речовин хімічні реакції можуть бути гомо- і гетерогенними. Реакції, що перебувають у межах однієї фази, називають *гомогенними*. До них належать, наприклад, реакції у газовій фазі або у розчинах. Реакції, що проходять на межі поділу фаз, називають *гетерогенними*. Це можуть бути реакції на поверхні твердих каталізаторів.

Класифікація органічних сполук

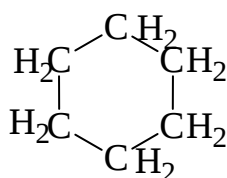
Є кілька способів класифікації органічних сполук. В залежності від будови карбонового скелету молекули поділяються на ациклічні та циклічні.



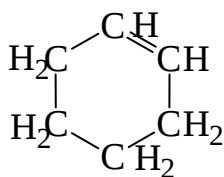
Ациклічні – це такі сполуки, молекули яких містять прямий або розгалужений, але не замкнений карбоновий ланцюг.



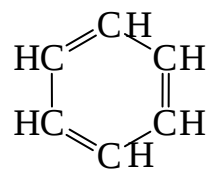
Карбоциклічні – це такі сполуки, молекули яких містять цикли або кільця, які складаються тільки з атомів Карбону. Серед них розрізняють насичені, ненасичені та ароматичні сполуки.



Циклогексан

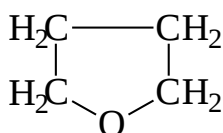


Циклогексен

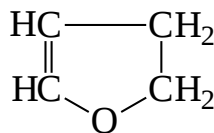


Бензен

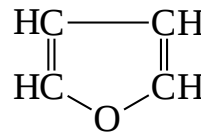
Гетероциклічні – це такі сполуки, молекули яких містять цикли або кільця, до складу яких, окрім атомів Карбону, входять інші гетероатоми (N, O, S), які мають неподілену пару електронів. Серед гетероциклів розрізняють насичені, ненасичені та ароматичні сполуки.



Тетрагідрофуран



4,5-Дигідрофуран



Фуран

В залежності від наявності функціональних груп всі органічні сполуки поділяють на класи органічних сполук.

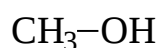
Функціональні групи – це атоми або групи атомів, які визначають хімічні властивості даного класу органічних сполук.

Якщо молекула містить функціональну групу –COOH, то кажуть, що сполука належить до класу карбонових кислот, якщо –OH, то речовина належить до класу спиртів і т.д. Вивчення великої кількості органічних сполук полегшується тим, що вони розміщені в гомологічних рядах.

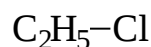
Гомологічний ряд – це група органічних сполук, подібних за своєю будовою та хімічними властивостями, але відрізняються одна від одної за складом молекули на одну або декілька гомологічних різниць (CH₂).

CH₂ – гомологічна різниця. CH₃-CH₃ та CH₃-**CH₂**-CH₃

-монофункціональні (містять тільки одну функціональну групу)

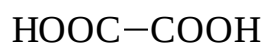


Метанол

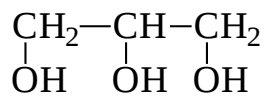


Хлоретан

-поліфункціональні (містять дві або більше, але однакові функціональні групи)

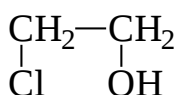


Етандіова кислота

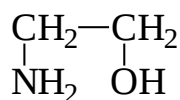


1,2,3-Пропантріол

гетерофункціональні (містять дві або більше, але різні функціональні групи)



2-Хлор-1-етанол



2-Аміно-1-етанол

Номенклатура органічних сполук

Номенклатура в перекладі з латинської означає «список назв». Для назв органічних сполук використовують наступні типи номенклатури:

Тривіальна. В основі тривіальної номенклатури покладені такі ознаки: а) знаходження речовини в природі (болотний газ, мурашина, молочна кислоти і т.д.);

б) методи одержання органічних речовин (піровиноградна кислота – термічний розклад виноградної кислоти);

в) специфічні властивості органічних речовин (гліцерол – солодкий);

г) галузі використання органічних речовин (аскорбінова кислота – вітамін С);

Радикально-функціональна. Використовують назву радикалів (метилхлорид, дивініл, метилацетилен і т.д.) та функціональних груп (-ОН – гідрокси, -NH₂ – аміно і т.д.);

Номенклатура IUPAC, міжнародна (систематична), яка є науково загальноприйнятою і діє в більшості країн світу (метан, метанова кислота, хлорометан і т.д.).

При утворенні назви за міжнародною номенклатурою (IUPAC) використовують такі етапи:

1. Визначення головної (старшої) групи.

1.1. Старшинство функціональних груп визначається послідовністю в таблиці старшинства груп. Старша функціональна група знаходиться найвище в таблиці старшинства груп.

1.2. У випадку відсутності старшої функціональної групи шукають другорядну групу, старшинство якої визначає порядок їх розташування в таблиці другорядних груп – старша другорядна група знаходиться найвище.

1.3. У випадку відсутності функціональних й другорядних груп шукають кратний Карбоновий зв'язок; потрійний зв'язок є старшим за подвійний зв'язок.

2. Вибір головного ланцюга (корінь або родоначальна структура).

Головним є найскладніший карбоновий ланцюг, який містить найбільшу кількість функціональних груп, кратних зв'язків, радикалів. Він не завжди найдовший, але обов'язково повинен містити старшу функціональну групу. Старшинство функціональних груп визначається послідовністю в таблиці старшинства груп, а в назві речовини старша функціональна група позначається виключно в суфіксі.

2.1. Головний ланцюг має містити старшу функціональну групу.

2.1.1. У випадку наявності кількох функціональних груп, головний ланцюг має містити максимальну кількість старших функціональних груп.

2.1.2. У випадку наявності, окрім старшої функціональної групи, кратних Карбонових зв'язків – головний ланцюг має також

містити максимальну кількість старших кратних Карбонових зв'язків.

2.1.3. У випадку наявності, окрім старшої функціональної групи, другорядних груп – головний ланцюг має також містити максимальну кількість другорядних груп.

2.1.4. У випадку наявності, окрім старшої функціональної групи, вуглеводневих замісників – головний ланцюг має також містити максимальну кількість вуглеводневих замісників.

2.2. У випадку відсутності функціональної групи, головний ланцюг має містити старший кратний Карбоновий зв'язок.

2.2.1. У випадку наявності кількох кратних Карбонових зв'язків головний ланцюг має містити максимальну їх кількість.

2.2.2. У випадку наявності, окрім старшого кратного Карбонового зв'язку, другорядних груп – головний ланцюг має також містити максимальну кількість другорядних груп.

2.2.3. У випадку наявності, окрім старшого кратного Карбонового зв'язку, вуглеводневих замісників – головний ланцюг має також містити максимальну кількість вуглеводневих замісників.

2.3. У випадку відсутності функціональної групи й кратного Карбонового зв'язку, головний ланцюг має містити другорядну групу. У випадку наявності кількох другорядних груп та вуглеводневих замісників, головний ланцюг має містити їх максимальну кількість.

2.4. У випадку відсутності функціональної групи, кратного Карбонового зв'язку й другорядних груп, головний ланцюг має містити максимальну кількість вуглеводневих замісників і бути по можливості найдовшим.

3. Нумерація ланцюга.

3.1. Атоми Карбону в головному ланцюзі *нумеруються* таким чином, щоб старша функціональна група мала найменше число та позначалася у *суфіксі*.

3.2. Якщо нема функціональної групи, тоді до уваги беруться кратні Карбонові зв'язки (подвійний зв'язок є старшим за потрійний).

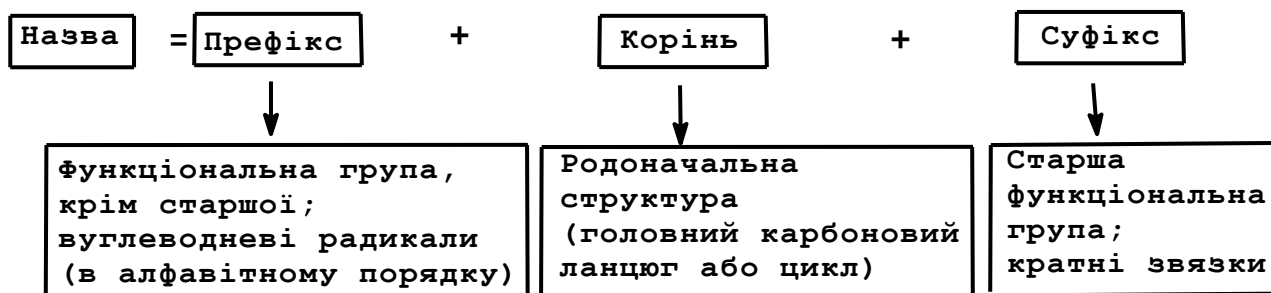
3.3. Якщо нема функціональної групи й кратного Карбонового зв'язку, тоді до уваги беруться другорядні групи.

3.4. Якщо нема функціональної групи, кратного Карбонового зв'язку й другорядних груп, і нумерація головного ланцюга є неоднозначною, тоді нумерацію проводять таким чином, щоб сума локантів (індексів, чисел) при вуглеводневих замісниках була мінімальною. Цей прийом також використовують у випадку неоднозначності при наявності кількох функціональних груп, кратних Карбонового зв'язків чи другорядних груп.

4. Послідовність складання назви в загальному вигляді.

Локанти вказують номер атома Карбону, біля якого знаходяться молодші функціональні та другорядні групи чи радикали. *Корінь* визначається від назви алканів чи базового циклу, які містять таку ж кількість атомів Карбону (родоначальна структура). *Суфікс* «ан» позначають, якщо атоми Карбону сполучені простими зв'язками, «ен» – якщо в молекулі є подвійний зв'язок, «ин» («ін») – якщо в молекулі є потрійний зв'язок, причому, положення кратного зв'язку обов'язково вказується відповідною цифрою в порядку нумерації головного ланцюга. Кількість однакових груп, кратних зв'язків чи радикалів позначаються числівниками:

моно-	гекса-
ди-	гепта-
три-	окта-
тетра-	нона-
пента-	дека-



Приклад назви сполуки за номенклатурою IUPAC

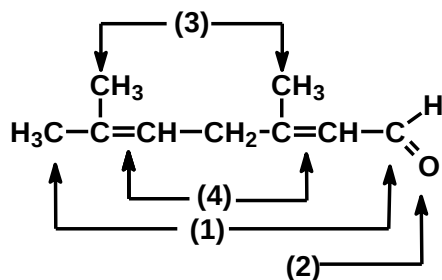


Схема побудови номенклатурної назви сполуки:

- (1) корінь (родоначальна структура) – гепта-;
- (2) закінчення (старша функціональна група) – аль;
- (3) префікс (замісники) – диметил- в 3 і 6 положеннях;
- (4) суфікс (подвійні зв'язки) – дієн в 2 і 5 положеннях.

Назва: 3,6-диметил-2,5-гептадієналь

Головні функціональні групи у IUPAC номенклатурі та їх позначення
за порядком зменшення старшинства

Клас сполук	Загальна формула	Функціональна група	Позначення	
			у префіксі	у суфіксі
Катіони	R_3O^+, R_3S^+, R_4N^+	$\equiv O^+, \equiv S^+, =N^+=$	-оніо*-	-оній*
Карбонові кислоти	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ $-(C^*) \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	Карбокси —	карбонова к-та, -ова к-та
Сульфо-кислоти	$R-SO_2-OH$	$-SO_2-OH$	Сульфо-	-сульфо к-та
Солі кислот	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OM \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OM \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OM \end{smallmatrix}$ $-(C) \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OM \end{smallmatrix}$	— —	метал.... карбоксилат метал...оат
Естери (складні ефіри)	$R^1-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR \end{smallmatrix}$	R-окси-карбоніл-	R...карбокси-лат R...оат
Галоген-ангідриди	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Hal \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Hal \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Hal \end{smallmatrix}$ $-(C) \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Hal \end{smallmatrix}$	Гало форміл- —	-карбоніл-галогенід -оїлгалогенід
Аміди	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ $-(C) \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$	Карбамоїл- —	-карбоксамід -амід

Нітрили	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$, $-(C)\equiv N$	Ціано- —	-карбонітрил -нітрил
Клас сполук	Загальна формула	Функціональна група	Позначення	
			у префіксі	у суфіксі
Альдегіди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$ $-(C)\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	Форміл- Оксо-	- карбальдегід -аль
Кетони	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$	$\begin{matrix} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{matrix}$	Оксо-	-он
Спирти	$R-OH$	$-OH$	Гідрокси-	-ол
Феноли	$Ar-OH$	$-OH$	Гідрокси-	-ол
Тіоли (тіоспирти)	$R-SH$	$-SH$	Меркапто-	-тіол
Гідро- перокси	$R-OOH$	$-OOH$	Гідро- перокси-	-
Аміни	$R-NH_2$	$-NH_2$	Аміно-	-аміни
Іміни	$R-CH=NH$	$=NH$	Іміно-	-імін

*Перед закінченням вказується природа катіона: оксонію- або – оксоній, сульфонію- або –сульфоній, амонію- або –амоній.

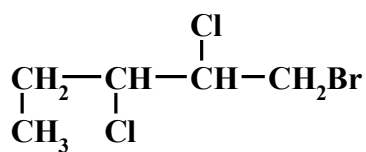
**Атом Карбону, що в дужках, при нумерації входить до головного карбонового скелета.

Другорядні групи у IUPAC номенклатурі, які вказуються лише в префіксі

Група	Префікс	Група	Префікс
-Br	Бромо-	=N₂	Діазо-
-Cl	Хлоро-	-N₃	Азидо-
-ClO	Хлорозил-	-NO	Нітрозо-
-ClO₂	Хлорил-	-NO₂	Нітро-
-F	Флуоро-	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{=N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	<i>аци</i> -Нітро
-I	Йодо-	-OR	R-окси-
-IO	Йодозил-	-SR	R-тіо-
-IO₂	Йодил-	-OOR	R-діокси- (R-перокси-)

Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань
для домашньої самопідготовки (теми №№1-3)

1. Назвіть таку сполуку за міжнародною номенклатурою IUPAC:



- а) 1-бромо-2,3-дихлоропропан;
- б) 1-бромо-2,3-дихлоробутан;
- в) 1-бромо-2,3-дихлоропентан;
- г) 1-бромо-2,3-дихлоро-4-метилбутан;
- д) 4-бромо-2,3-дихлоро-1-метилбутан;

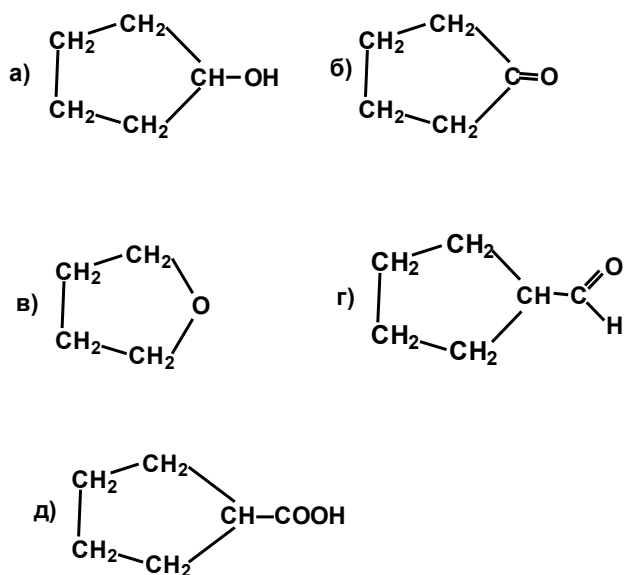
2. До класу спиртів відноситься:

- а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
- б) $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$
 $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$
 $\quad \quad \quad \text{O}$
- в) $\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—OH}$
- г) $\text{CH}_2\text{=CH—O—CH}_3$
- д) $\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & \text{—} & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & \text{—} & \text{O} \end{array}$

3. До класу карбонових кислот відноситься:

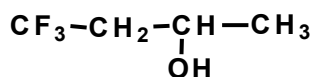
- а) $\text{CH}_3\text{—O—S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—OH}$
- б) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
- в) $\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
- г) $\text{CH}_3\text{—S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{—OH}$
- д) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

4. До класу карбонільних сполук відносяться:



- а) сполуки а і б;
- б) сполуки б і г;
- в) сполуки в і г;
- г) сполуки в і б;
- д) сполуки б, в і г.

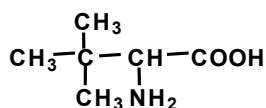
5. Назва по IUPAC для:



буде:

- а) 3-гідрокси-1,1,1-трифлуоробутан;
- б) 2-гідрокси-4,4,4-трифлуоробутан;
- в) 1-(трифлуорометил)-2-пропанол;
- г) 1,1,1-трифлуоро-3-бутанол;
- д) 4,4,4-трифлуоро-2-бутанол.

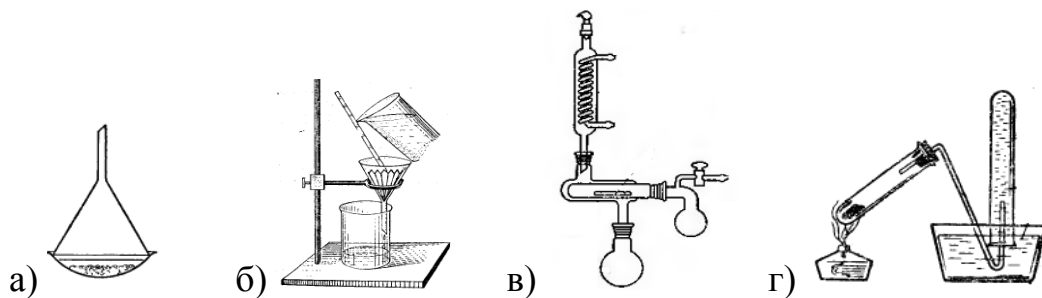
6. Назва по IUPAC для:



буде:

- а) 1-аміно-2,2-диметил-1-карбоксипропан;
- б) 1-аміно-1-карбокси-2,2-диметилпропан;
- в) 2-аміно-3,3-диметилбутанова кислота;
- г) 2-аміно-3,3-диметилбутан карбонова кислота;
- д) 2-аміно-3,3,3-триметилпропанова кислота.

7. Суміш йоду та піску можна розділити за допомогою установки:



8. Найбільш точним мірним приладом є:

- а) хімічний стакан з поділками;
- б) мірна колба;
- в) мірний циліндр;
- г) мірна піпетка;
- д) мензурка.

9. Хлоркальцієві трубки використовують:

- а) для захисту від доступу вологи до реакційного середовища;
- б) для обезводнення реакційного середовища;
- в) для вловлювання газів, що утворюються під час реакції;
- г) для генерування іонів хлору в реакційному середовищі;
- д) для рівномірного прогріву реакційного середовища.

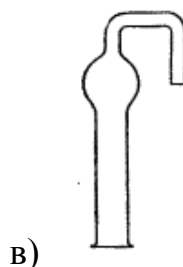
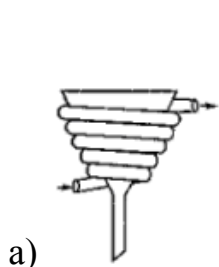
10. Для очистки рідких органічних речовин від твердих домішок проводять операцію:

- а) випарювання;
- б) фільтрування;
- в) екстракцію;
- г) охолодження;
- д) сублімацію.

11. Метод хімічної очистки «перегонка» використовують для:

- а) абсолютизації етанолу;
- б) отримання розчинів органічних сполук;
- в) розділення суміші рідин;
- г) переміщення суміші рідин з круглодонної колби в приймач;
- д) випаровування надлишку рідини.

12. Дефлегматор має вигляд:



13. Для відводу дистиляту з холодильника в приймач під час перегонки речовини використовують:

- а) конусоподібний перехідник;
- б) алонж;
- в) насадку Кляйзена;
- г) насадку В'юрца;
- д) хлоркальцієві трубки.

14. Атоми Карбону і Гідрогену зв'язані в молекулі **етану**:

- а) водневим зв'язком;
- б) ковалентним зв'язком;
- в) йонним зв'язком ;
- г) подвійним зв'язком;
- д) донорно-акцепторним зв'язком.

15. В молекулі **етину** атоми Карбону знаходяться:

- а) в стані sp^3 гібридизації;
- б) в стані sp^2 гібридизації;
- в) в стані sp^4 гібридизації;
- г) в стані sp гібридизації;
- д) в негібридизованому стані.

16. В молекулі **етену** атоми Карбону знаходяться:

- а) в стані sp^3 гібридизації;
- б) в стані sp^2 гібридизації;
- в) в стані sp^4 гібридизації;
- г) в стані sp гібридизації;
- д) в негібридизованому стані.

17. Кількість π -зв'язків, які може утворювати атом Карбону в стані sp^3 -гібридизації дорівнює:

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4;
- д) 0.

18. Кількість π -зв'язків, які може утворювати атом Карбону в стані sp^2 -гібридизації дорівнює:

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4;
- д) 0.

19. Подвійний зв'язок в молекулі **пропену** утворений за рахунок:

а) одної s і одної p орбіталей обох атомів Карбону біля подвійного зв'язку;

б) одної s і одної sp -гібр. орбіталей обох атомів Карбону біля подвійного зв'язку;

в) одної sp^2 -гібр. і одної p орбіталей обох атомів Карбону біля подвійного зв'язку;

г) одної sp^3 -гібр і одної p орбіталей обох атомів Карбону біля подвійного зв'язку;

д) s орбіталі одного атома Карбону і p орбіталі другого атома Карбону біля подвійного зв'язку.

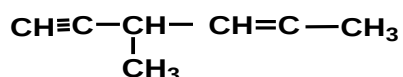
20. Вказати кількість σ - і π -зв'язків в молекулі етилену:

- а) 4 σ - і 1 π -зв'язки;
- б) 5 σ - і 1 π -зв'язки;
- в) 4 σ - і 2 π -зв'язки;
- г) 1 σ - і 1 π -зв'язки;
- д) 1 потрійний зв'язок.

21. Вказати кількість σ - і π -зв'язків в молекулі $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$:

- а) 2 σ - і 1 π -зв'язки;
- б) 8 σ - і 2 π -зв'язки;
- в) 9 σ - і 1 π -зв'язки;
- г) 3 σ - і 1 π -зв'язки;
- д) 7 σ - і 2 π -зв'язки.

22. Вказати кількість σ -і π -зв'язків в молекулі



- а) 4 σ - і 3 π -зв'язки;
- б) 15 σ - і 3 π -зв'язки;
- в) 4 σ - і 2 π -зв'язки;
- г) 6 σ - і 3 π -зв'язки;
- д) 15 σ - і 2 π -зв'язки.

23. Бензен не вступає в реакції приєднання при звичайних умовах внаслідок:

- а) негативного індукційного ефекту атомів Гідрогену;
- б) позитивного індукційного ефекту атомів ароматичного ядра;
- в) відсутності атомів Гідрогену;
- г) ефекту спряження;
- д) мезомерного ефекту.

24. Історія розвитку органічної хімії.

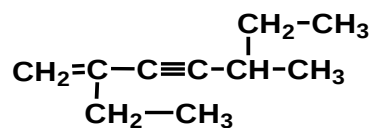
25. Предмет органічної хімії. Особливості Карбону і особливості органічних сполук.

26. Поширення органічних сполук у природі та основні природні джерела органічних сполук. Компоненти газо-нафтової сировини.

27. Основні методи переробки нафти і газу.

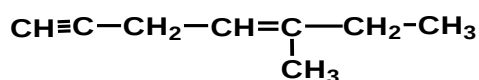
28. Метод кристалізації.
29. Метод фільтрування.
30. Метод сублимації.
31. Основні характеристики хроматографічних методів.
32. Метод перегонки.
33. Метод виміру температури топлення.
34. Добутлерівський період розвитку органічної хімії.
35. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова. Ілюстрація основних положень.
36. Написати усі структурні ізомери для **пентану**.
37. Класифікація органічних сполук.
38. Природа ковалентного зв'язку в органічних молекулах.
39. Природа донорно-акцепторного й семиполярного зв'язку в органічних молекулах.
40. Природа водневого зв'язку в органічних молекулах.
41. Явище гібридизації.
42. sp^3 -Гібридизація атому Карбону.
43. sp^2 -Гібридизація атому Карбону
44. sp -Гібридизація атому Карбону
45. Спряжені системи.
46. Ароматичність.
47. Електронні ефекти в органічних молекулах. Індуктивний ефект.
48. Електронні ефекти в органічних молекулах. Мезомерний ефект.
49. Класифікація органічних реакцій за характером хімічних перетворень. Приклади.
50. Класифікація органічних реакцій за методом розриву або перебудови зв'язків. Приклади.
51. Класифікація органічних реакцій за типом діючого реагенту. Приклади.
52. Класифікація органічних реакцій за фазовим станом реагуючих речовин. Приклади.

53. Назвати вуглеводень



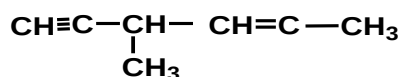
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

54. Назвати вуглеводень



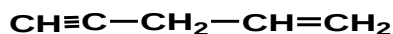
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

55. Назвати вуглеводень



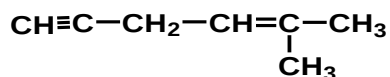
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

56. Назвати вуглеводень



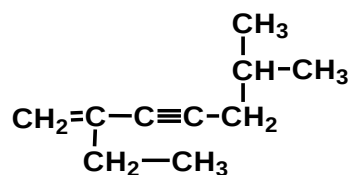
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

57. Назвати вуглеводень



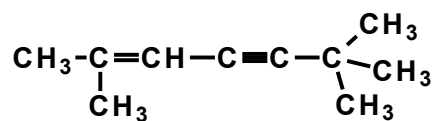
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

58. Назвати вуглеводень



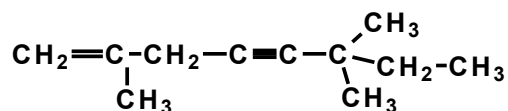
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

59. Назвати вуглеводень



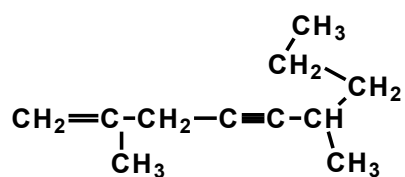
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

60. Назвати вуглеводень



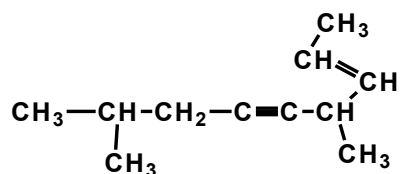
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

61. Назвати вуглеводень



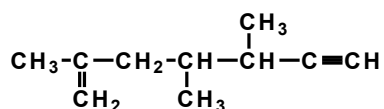
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

62. Назвати вуглеводень



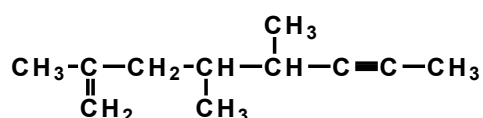
і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

63. Назвати вуглеводень



і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

64. Назвати вуглеводень



і обвести трикутником атоми, які перебувають в стані sp^2 -гібридизації, чотирикутником в стані sp -гібридизації, кружечком в стані sp^3 -гібридизації.

65. Які ефекти діють в молекулі **1-бутину** і як це відобразиться на перерозподілі електронної густини sp -гібризованих Карбонів?

66. Які ефекти діють в молекулі **4,4-диметил-2-пентену** і як це відобразиться на перерозподілі електронної густини sp^2 -гібризованих Карбонів?

67. Які ефекти діють в молекулі **хлоретилену** і як це відобразиться на перерозподілі електронної густини sp^2 -гібризованих Карбонів?

68. Які ефекти діють в молекулі **пропеналу** і як це відобразиться на перерозподілі електронної густини в молекулі?

69. Які ефекти діють в молекулі **пропенової кислоти** і як це відобразиться на перерозподілі електронної густини в молекулі?

70. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **хлору**.

71. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **гідроксильної** групи. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно електрофільне заміщення.

72. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **нітро-групи**. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно нуклеофільне заміщення.

73. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **аміно-групи**. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно електрофільне заміщення.

74. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **альдегідної** групи.

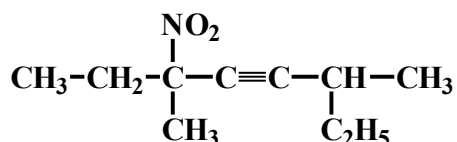
75. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **ціано-групи**. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно нуклеофільне заміщення.

76. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **етильної** групи. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно електрофільне заміщення.

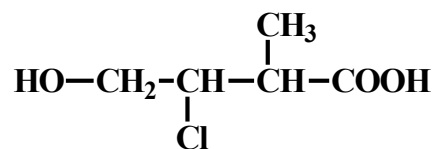
77. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **карбоксильної** групи. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно нуклеофільне заміщення.

78. Показати, як пройде перерозподіл електронної густини в **бензеновому** ядрі під впливом **сульфо-групи**. Вказати положення в бензеновому ядрі, де найбільш імовірно нуклеофільне заміщення.

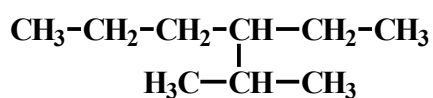
79. Назвати по IUPAC речовину:



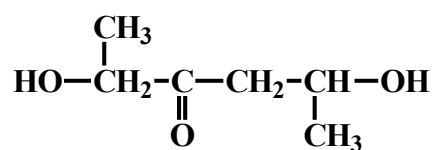
80. Назвати по IUPAC речовину:



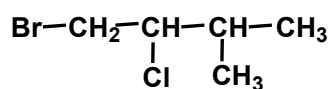
81. Назвати по IUPAC речовину:



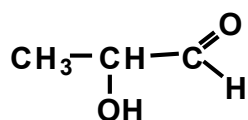
82. Назвати по IUPAC речовину:



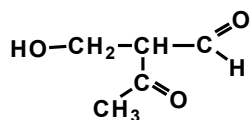
83. Назвати по IUPAC речовину:



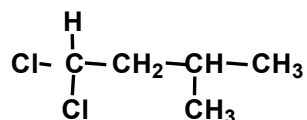
84. Назвати по IUPAC речовину:



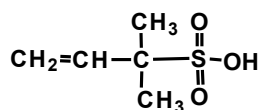
85. Назвати по IUPAC речовину:



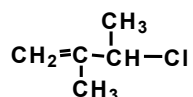
86. Назвати по IUPAC речовину:



87. Назвати по IUPAC речовину:



88. Назвати по IUPAC речовину:



89. Написати структурну формулу:

2,4-Диметил-4-хлорогептану

90. Написати структурну формулу:

2-Бromo-2,3,4-триметилнонану

91. Написати структурну формулу:

2,3-Диметил-1,1-дифлуорогексану

92. Написати структурну формулу:

2,2,3,3-Тетраметилпентану

93. Написати структурну формулу:

3,4-Диметил-1-пентину

94. Написати структурну формулу:

3-Етил-2-метил-1-хлорогексану

95. Написати структурну формулу:

3-Метил-4-хлор-1-гексину

96. Написати структурну формулу:

2,4-Диметил-2,4-гександієнної кислоти

97. Написати структурну формулу:

2,3,4-Триметил-2-хлороктану

98. Написати структурну формулу:

1,1-Дибромо-2,3-диметилгексану

99. Написати структурну формулу:

2,4-Диметил-4-хлоргептану

100. Написати структурну формулу:

2-(Бромометил)-4-оксопентанової кислоти

АЛКАНИ (НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ, ПАРАФІНИ)

План лекції.

1. Гомологічний ряд. Загальна формула. Первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми карбону. Номенклатура (раціональна та IUPAC). Поняття про алкіли. Ізомерія.

2. Способи добування насичених вуглеводнів. Природні джерела: природний газ, нафта, супутні гази, вугілля. Промислові методи добування: із синтез-газу, із вугілля, крекінг, гідрування ненасичених вуглеводнів. Лабораторні методи добування: відновлення галогеналканів, реакція В'юрца, метод Кольбе, із солей карбонових кислот, із карбіду алюмінію.

3. Будова насичених вуглеводнів. sp^3 -Гібридизація атому Карбону. Тетраедрична модель молекули метану. Валентні кути. Поняття про вільне обертання навколо зв'язку C-C. Конформації (поворотні ізомери).

4. Фізичні властивості насичених вуглеводнів та закономірності їх зміни у гомологічному ряді. Хімічні властивості: галогенування, поняття про механізм радикального заміщення, нітрування, сульфування, сульфохлорування, дегідрогенізація, повне й часткове окиснення.

Гомологічний ряд. Загальна формула. Первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми карбону. Номенклатура (раціональна та IUPAC). Поняття про алкіли. Ізомерія

Алканами або аліфатичними вуглеводнями називають сполуки з відкритим (нециклічним) карбоновим ланцюгом, в яких атоми Карбону сполучені між собою простим σ -зв'язком і які містять лише атоми Карбону й Гідрогену та відповідають загальній брутто-формулі: C_nH_{2n+2} .

Алкіл – це вуглеводневий залишок, який утворюється при відщепленні одного атому Гідрогену від молекули алкану та відповідають загальній брутто-формулі: C_nH_{2n+1} .

Гомологічний ряд алканів C_nH_{2n+2}

CH_4 –	<u>мет</u> ан
C_2H_6 –	<u>ет</u> ан
C_3H_8 –	<u>проп</u> ан
C_4H_{10} –	<u>бут</u> ан
C_5H_{12} –	<u>пент</u> ан
C_6H_{14} –	<u>гекс</u> ан
C_7H_{16} –	<u>гепт</u> ан
C_8H_{18} –	<u>окт</u> ан
C_9H_{20} –	<u>нон</u> ан
$C_{10}H_{22}$ –	<u>дек</u> ан

Ряд алкільних замісників C_nH_{2n+1}

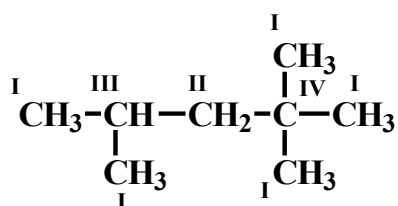
CH_3 –	<u>мет</u> ил
C_2H_5 –	<u>ет</u> ил
C_3H_7 –	<u>проп</u> іл
C_4H_9 –	<u>бут</u> ил
C_5H_{11} –	<u>пент</u> ил
C_6H_{13} –	<u>гекс</u> ил
C_7H_{15} –	<u>гепт</u> ил
C_8H_{17} –	<u>окт</u> ил
C_9H_{19} –	<u>нон</u> іл
$C_{10}H_{21}$ –	<u>дец</u> ил

Первинний атом Карбону – це атом Карбону, який зв'язаний лише з одним вуглеводневим замісником.

Вторинний атом Карбону – це атом Карбону, який зв'язаний з двома вуглеводневими замісниками.

Третинний атом Карбону – це атом Карбону, який зв'язаний з трьома вуглеводневими замісниками.

Четвертинний атом Карбону – це атом Карбону, який зв'язаний з чотирма вуглеводневими замісниками.



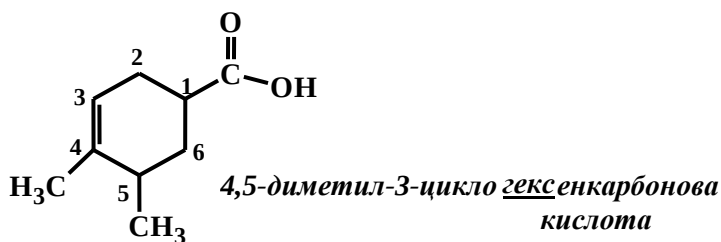
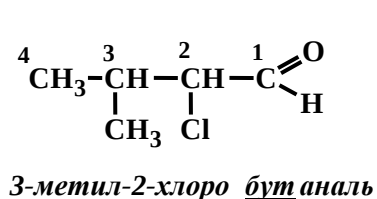
I - первинний атом Карбону

II - вторинний атом Карбону

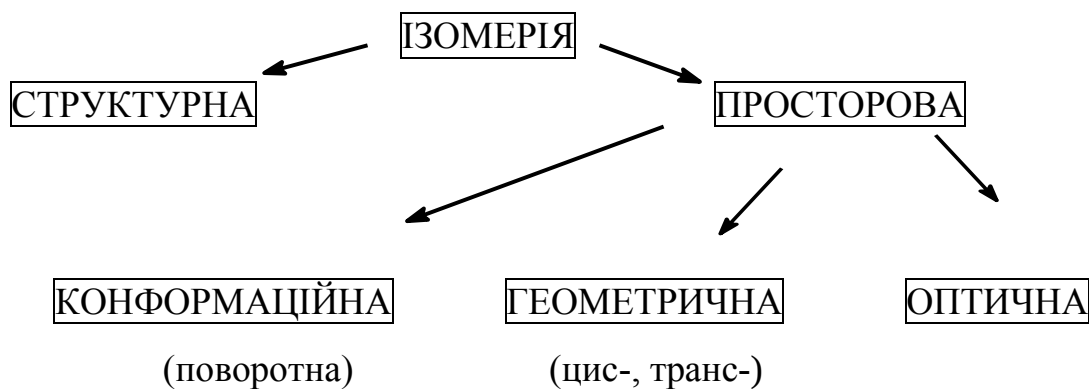
III - третинний атом Карбону

IV - четвертинний атом Карбону

Назви алканів є в основі назв усіх органічних сполук з відкритим ланцюгом та багатьох циклічних сполук та їх відповідних радикалів.

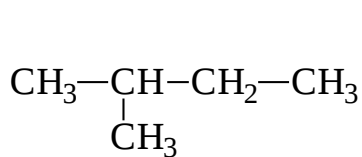


Ізомерія – це явище існування ізомерів.

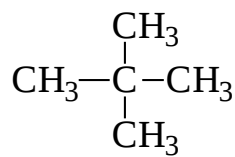


Структурна ізомерія зумовлена:

1. Різним порядком сполучення атомів Карбону в молекулі (ізомерія карбонового ланцюга):

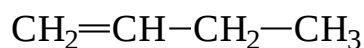


2-Метилбутан

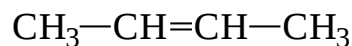


2,2-Диметилпропан

2. Різним положенням кратних зв'язків:

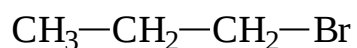


1-Бутен

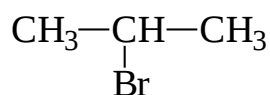


2-Бутен

3. Різним положенням функціональних чи другорядних груп:

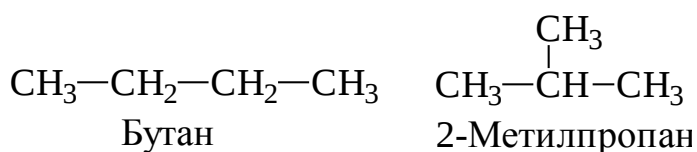


1-Бромпропан



2-Бромпропан

В гомологічному ряду алканів спостерігається *структурна* ізомерія, яка зумовлена розгалуженням карбонового ланцюга. Метан, етан і пропан ізомерів не мають. Бутан існує у вигляді двох ізомерів, а саме бутану та ізобутану (2-метилпропану).



Збільшення кількості атомів Карбону в молекулах приводить до збільшення кількості ізомерів.

Назва алкану	Формула	Кількість ізомерів
Метан	CH₄	0
Етан	C₂H₆	0
Пропан	C₃H₈	0
Бутан	C₄H₁₀	2
Октан	C₈H₁₈	18
Декан	C₁₀H₂₂	75
Тридекан	C₁₃H₂₈	802
Тетрадекан	C₁₄H₃₀	1 858
Пентакозан	C₂₅H₅₂	36 797 588

Для алканів також характерна *поворотна* ізомерія, яка розглядатиметься в фізичних властивостях алканів.

Способи добування насичених вуглеводнів

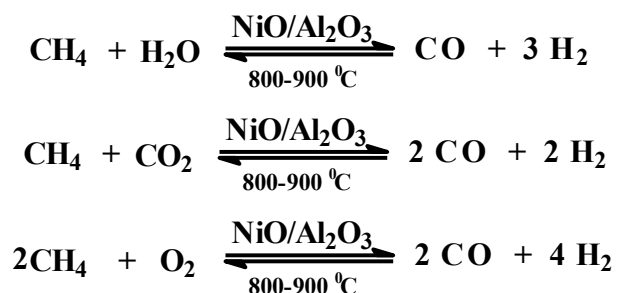
Природні джерела: природний газ, нафта, супутні гази, вугілля.

Алкани є досить поширеними в природі речовинами. Вони містяться в нафті, природних та супутніх газах, покладах парафіну. Основний метод їх виділення – фракційна перегонка та методи переробки окремих фракцій (лекція № 1). Метан супроводжує родовища торфу та кам'яного вугілля, тому його тривіальна назва болотний газ, рудничний газ. Шкірка яблук містить алкани з кількістю атомів Карбону C_{27} - C_{29} . Нонакозан ($C_{29}H_{60}$) міститься в листках капусти.

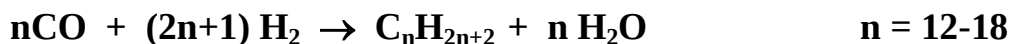
Промислові методи добування:

1. Синтез вуглеводнів з оксиду карбону і гідрогену (*синтез-газу*).

Синтез-газ – суміш CO (чадного газу) та H_2 (водню) в різних співвідношеннях. Його одержують з метану при 800-900 °C в присутності каталізатору (ніколю (II) оксид на алюмінію оксиді).

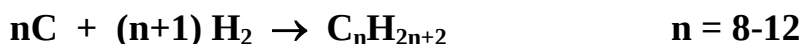


Синтез-газ використовують для синтезу вищих вуглеводнів з Карбоновим числом 12-18. Це метод Фішера-Тропша. Використовують як каталізатори карбонільні комплекси Феруму й Кобальту.



2. Синтез із вугілля

Метод Бергіуса (1925р.) – гідрування кам'яного вугілля: суспензію вугілля у «важких» нафтових маслах в присутності каталізаторів (суміш оксидів й сульфідів Феруму, Молібдену, Вольфраму, Ніколю) нагрівають з надлишком водню (400 °С) при тиску в 300 атмосфер.



Цим методом одержують так зване «моторне паливо», що важливо для України, де мало нафти і достатньо вугілля.

3. Крекінг нафти.

Деякі родовища нафти містять в основному насичені вуглеводні (наприклад родовище в Бориславі). В цьому випадку для одержання алканів використовують фракційну перегонку. Як правило отримують алкани із середнім й високим Карбоновим числом.

Для одержання нижчих алканів використовують крекінг нафтопродуктів – високотемпературну переробку нафти, під час якої відбувається розщеплення речовин більшої молекулярної маси на речовини з меншою молекулярною масою. Піроліз – це високотемпературна переробка сировини, яка включає кілька процесів: крекінг і дегідрування.



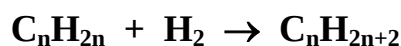
Алкан Алкан Алкен



Додекан Етан Декен

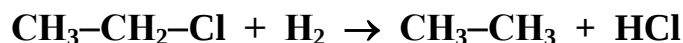
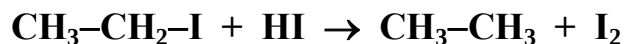
4. Гідрування ненасичених вуглеводнів.

Гідрування алкенів та алкінів на нікелевому каталізаторі (Нікель Ренея).

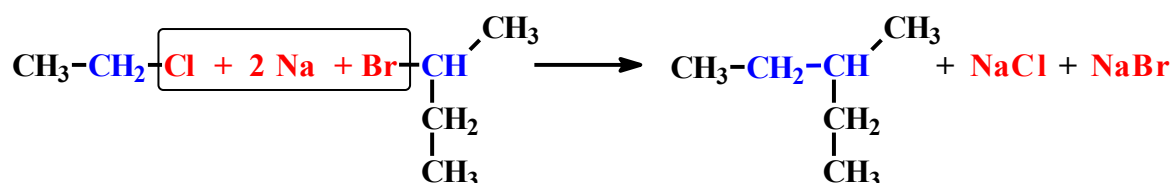


Лабораторні методи добування.

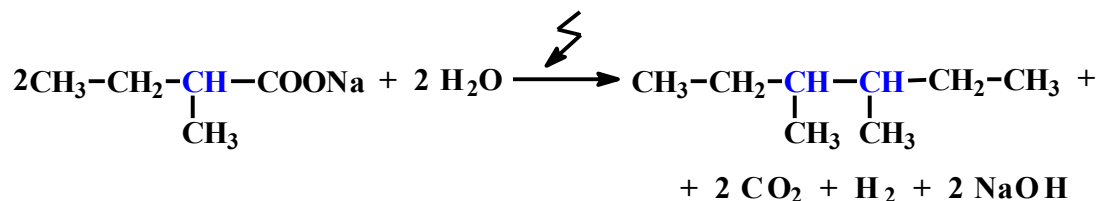
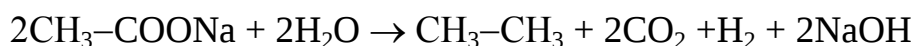
1. Відновлення галогеналканів йодоводнем або воднем на каталізаторі.



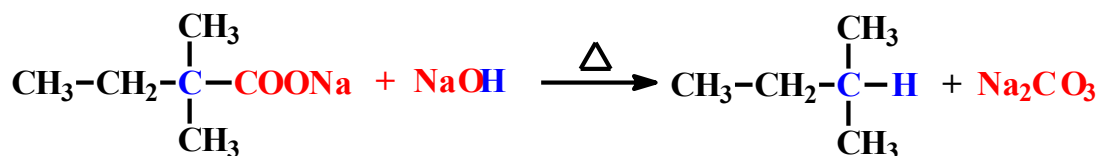
2. Реакція В'юрца (взаємодія металічного натрію з галогеналканами).



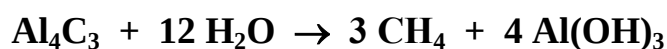
3. Реакція Кольбе (електроліз водних розчинів солей карбонових кислот).



4. Декарбоксілювання натрієвих солей карбонових кислот з лугами.

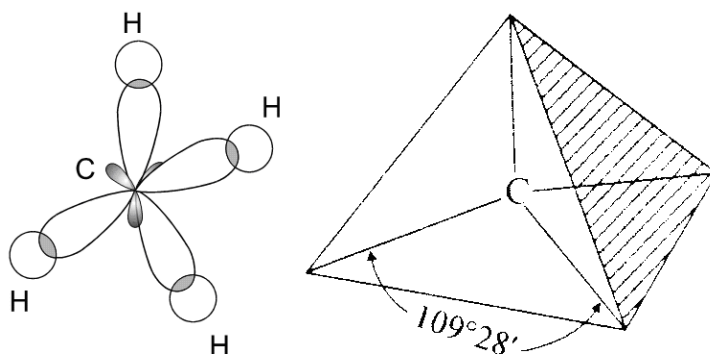


5. У лабораторії метан добувають взаємодією алюміній карбіду з водою.



***Будова насичених вуглеводнів. sp^3 -Гібридизація атому Карбону.
Тетраедрична модель молекули метану. Валентні кути.***

sp^3 -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 3 p -електронів; міжорбітальний кут рівний $109^\circ 28'$, тобто, sp^3 -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані до вершин правильного тетраедра, що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp^3 -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алканів, наприклад, метану:



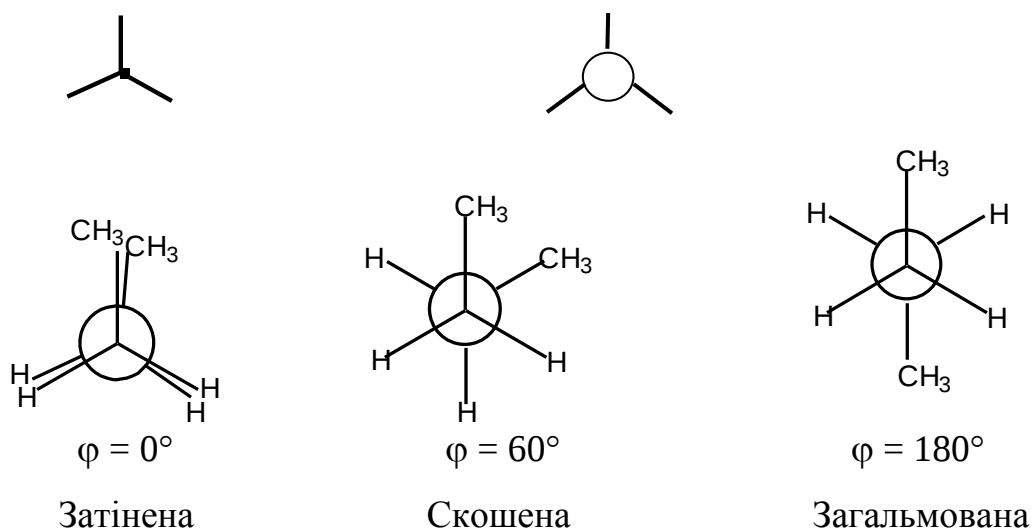
Будова молекули метану (тетраедрична модель)

Фізичні властивості насичених вуглеводнів та закономірності їх зміни у гомологічному ряді

Нижчі представники гомологічного ряду алканів при звичайних умовах – гази, починаючи з **C5-C16** – рідини, а з **C17H36** – тверді речовини. Газоподібні та тверді вуглеводні запаху не мають, а рідкі вуглеводні мають запах бензину. Алкани нерозчинні у воді, але добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках. Розгалужені вуглеводні киплять при нижчих температурах, але мають вищу температуру топлення за лінійні ізомери, які в свою чергу мають значно нижчий поріг спалаху. Рідкі алкани є добрими розчинниками для багатьох органічних речовин (наприклад, петролейний ефір: **C5-C7**).

Поняття про вільне обертання навколо зв'язку C-C. Конформації (поворотні ізомери)

Явище конформації в алканах пов'язане з обертанням атомів або окремих груп атомів навколо простих σ -зв'язків, внаслідок чого виникає безліч станів існування молекули, які відрізняються енергетичною стабільністю і знаходяться в динамічній рівновазі. Конформери – стабільні конформації, в яких молекула знаходиться переважну частину часу.

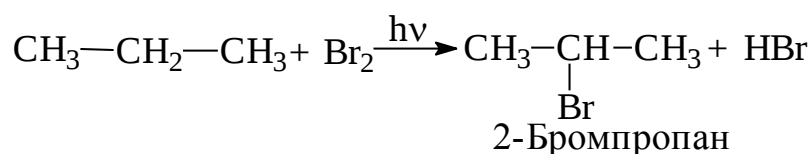


Конформації *n*-бутану.

Хімічні властивості

Початкова назва алканів “парафіни” говорить про інертність цих сполук в хімічних реакціях (від лат. *parum* – мало, *affinis* – спорідненість). І дійсно, алкани не взаємодіють із звичайними кислотами та лугами, бромною водою та розчином калій перманганату. Але, в певних умовах, для алканів характерні реакції з вільними радикалами або перетворення при високих температурах чи в присутності каталізаторів.

1. Галогенування алканів



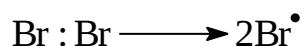
Галогенування алканів при освітленні (флуор, хлор, при УФ – бром) або нагріванні (бром, йод) або при хімічному ініціюванні (CoF_3 , CoBr_3).

Розглянемо механізм вільнорадикального заміщення на прикладі реакції галогенування алканів. Ці реакції проходять в три стадії з утворенням суміші галогеналканів.

Механізм галогенування.

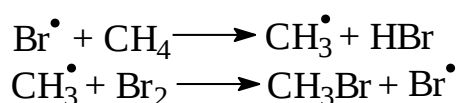
I стадія – *ініціювання реакції (утворення радикалів)*.

Під дією $h\nu$ (нагрівання) молекула галогену, наприклад броду, розкладається на два атоми (вільні радикали):



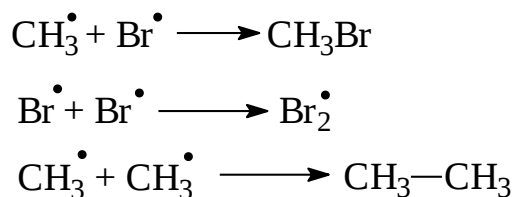
II стадія – *ріст ланцюга*.

Вільні радикали Броду виривають атом Гідрогену з молекули метану, утворюючи нові вільні радикали.



III стадія – *обрив ланцюга*.

Вільні радикали реагують один з одним, вибуваючи з процесу перетворень (рекомбінуються):

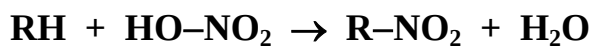


Відомо що найлегше зв'язки C-H розщеплюються біля третинного атому Карбону, далі біля вторинного і потім біля первинного згідно з енергіями їх дисоціації і стабільності утворених при цьому радикалів.

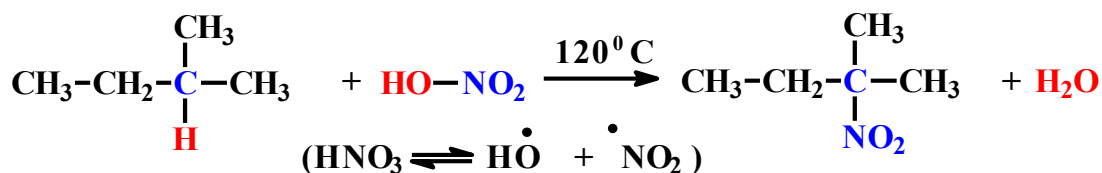
2. Нітрування алканів

Нітрування алканів здійснюють розведеною нітратною кислотою (10-15%) при помірному нагріванні.

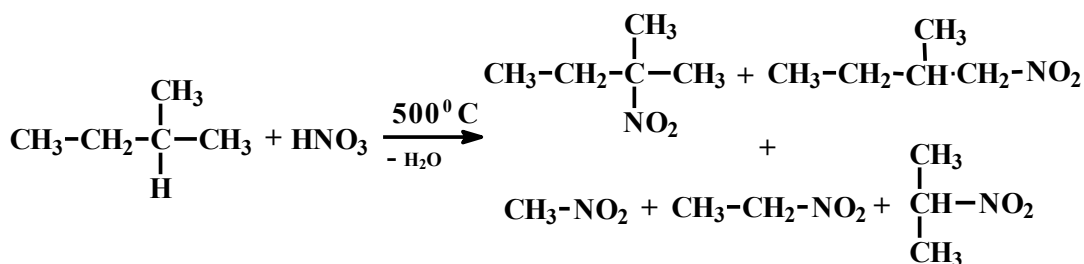
Реакція Коновалова (10-15% розчин кислоти нітратної)



Нітроалкан

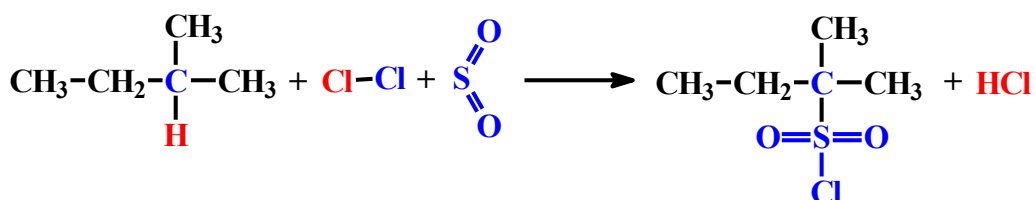
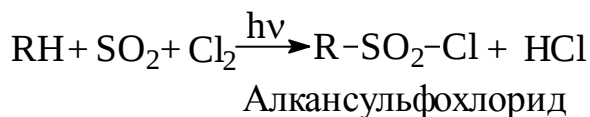


При парофазному нітруванні, окрім заміщення відбувається розрив Карбонового ланцюга з утворення суміші нітроалканів.



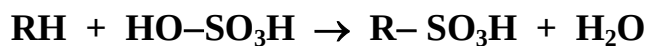
3. Реакція сульфохлорування алканів

Реакція сульфохлорування алканів полягає у дії на алкан молекули сульфур (IV) оксиду та хлору в газоподібному стані під дією УФ-світла.

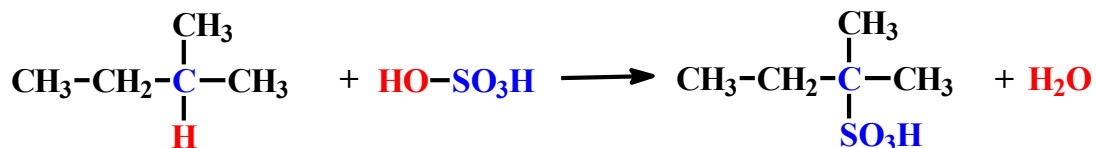


4. Сульфування алканів

Сульфування алканів проводять концентрованою сульфатною кислотою чи олеумом при слабкому нагріванні.



Алкан сульфо кислота



5. Каталітична дегідрогенізація алканів. Крекінг.

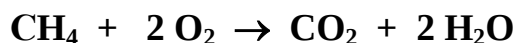
Каталітична дегідрогенізація алканів проходить при пропусканні їх над хром (III) оксидом при температурах 300-400°C.



Алкан Алкен

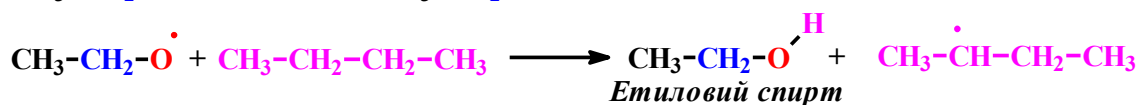
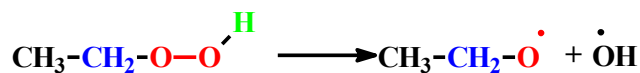
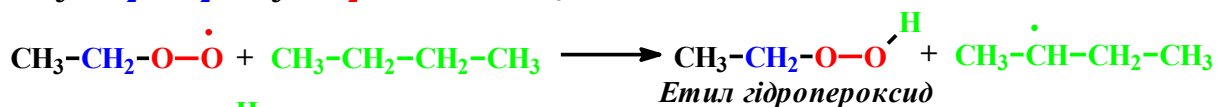
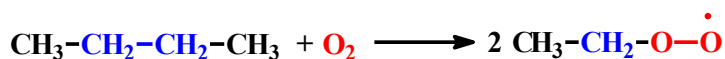
6. Окиснення алканів:

а) повне окиснення завжди призводить до утворення вуглекислого газу і води з виділенням великої кількості теплоти і називається реакцією горіння.



Метан горить блідим синюватим полум'ям.

б) часткове окиснення



При частковому окисненні алканів одержують ряд важливих сполук (органічні пероксиди та спирти, які в свою чергу можуть далі окиснюватись в карбонільні сполуки й кислоти).

При нагріванні до 1000°C метан розкладається на Карбон та Гідроген, а при нагріванні до 1400°C – з метану одержують ацетилен. Повна чи часткова дегідрогенізація формально теж може бути віднесена до окиснення.



Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань
для домашньої самопідготовки (тема № 4)

1. Загальна формула алканів:

- а) C_nH_{2n} ;
- б) C_3H_8 ;
- в) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$;
- г) C_6H_{12} ;
- д) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

2. Для алканів нехарактерна ізомерія:

- а) ізомерія вуглеводневого ланцюга;
- б) структурна ізомерія;
- в) поворотна ізомерія;
- г) геометрична ізомерія;
- д) міжкласова ізомерія.

3. Для алканів характерні реакції:

- а) конденсації;
- б) приєднання;
- в) окиснення;
- г) полімеризації;
- д) відновлення.

4. Метан в лабораторіях добувають:

- а) крекінгом нафтопродуктів;
- б) перегонкою природного газу;
- в) дією води на карбід кальцію;
- г) дією води на карбід алюмінію;
- д) дією води на карбонат алюмінію.

5. В промисловості алкани добувають:

- а) дегідратацією спиртів;
- б) фракціюванням природного газу;
- в) дією води на карбід кальцію;
- г) дією води на карбід алюмінію;
- д) дією води на карбонат алюмінію.

6. Взаємодія етану з хлором проходить за участі:

- а) йонів;
- б) катіонів;
- в) аніонів;
- г) радикалів;
- д) карбкатіону і аніону хлору.

7. При окисненні алканів киснем повітря при підвищеній температурі утворюється:

- а) вуглекислий газ і водень;
- б) Карбону (IV) оксид і вода;
- в) CO і H₂O;
- г) алкени;
- д) альдегіди.

8. Дані сполуки C₃H₈, CH₄, C₆H₁₄, C₂H₆, C₁₀H₂₂ є:

- а) вуглеводами;
- б) ізомерами;
- в) конформерами;
- г) полімерами;
- д) гомологами.

9. Первинний, вторинний, третинний та четвертинний атоми карбону.
10. Гомологічний ряд алканів. Загальна формула. Номенклатура (раціональна та IUPAC). Поняття про алкіли. Ізомерія.
11. Природні джерела алканів: природний газ, нафта, супутні гази, вугілля.
12. Лабораторні методи добування алканів.
13. Поняття про вільне обертання навколо зв'язку C-C. Конформації (поворотні ізомери).
14. Будова насичених вуглеводнів. sp^3 -Гібридизація атому Карбону. Тетраедрична модель молекули метану. Валентні кути.
15. Хімічні властивості алканів.
16. Поняття про механізм радикального заміщення.
17. Продовжити рівняння реакції:

$$4CO + 9H_2 \text{ (каталізатор, } 300^{\circ}C) \rightarrow$$
18. Продовжити рівняння реакції:
Натрієва сіль пентанової кислоти + гідроксид натрію (температура) $\rightarrow$
19. Продовжити рівняння реакції:
Карбід алюмінію + вода $\rightarrow$
20. Продовжити рівняння реакції:
2-Йодопропан + йодоводень $\rightarrow$
21. Продовжити рівняння реакції:
Пентан (термічний крекінг) $\rightarrow$
22. Продовжити рівняння реакції:
Натрієва сіль пропанової кислоти + вода (електроліз) $\rightarrow$
23. Продовжити рівняння реакції:
Пропан + нітратна кислота (температура) $\rightarrow$
24. Продовжити рівняння реакції:
2-Бромпропан + бромметан + натрій $\rightarrow$
25. Написати рівняння реакції:
Пентан + O_2 (температура) $\rightarrow$

26. Написати рівняння реакції повного окиснення **бутану**.

27. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль 2-метилпропанової кислоти + гідроксид натрію
(температура) $\rightarrow$

28. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль бутанової кислоти + гідроксид натрію
(температура) $\rightarrow$

29. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль 3,3-диметилбутанової кислоти + гідроксид натрію
(температура) $\rightarrow$

30. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль етанової кислоти + вода (електроліз) $\rightarrow$

31. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль 2-метилпропанової кислоти + вода (електроліз) $\rightarrow$

32. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль 2,2-диметилпропанової кислоти + вода
(електроліз) $\rightarrow$

33. Продовжити рівняння реакції:

3,3-диметилпентан + O₂ (нагрівання) $\rightarrow$

34. Написати рівняння реакції одержання **флуоретану**.

35. Намалювати затінену конформацію: **CH₃CH₂-CH₂Br**

36. Намалювати скошену конформацію: **CH₂Cl-CH₂NO₂**

37. Намалювати загальмовану конформацію: **CH₂Br-CH₂OH**

38. Намалювати найбільш енергетично вигідну конформацію:

CH₂Cl-CH₂Br

39. Намалювати найбільш енергетично вигідну конформацію:

CH₃-CH₂CH₂CH₃

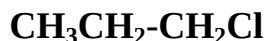
40. Намалювати затінену конформацію:

CH₃CH₂CH₂-CH₂NH₂

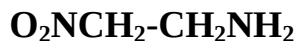
41. Намалювати найменш енергетично вигідну конформацію:



42. Намалювати найменш енергетично вигідну конформацію:



43. Намалювати загальмовану конформацію:



44. Реакція Фішера-Тропша для синтезу **бутану**.

45. Описати механізм бромовання **бутану**.

46. Написати рівняння реакції Кольбе для **натрієвої солі 3-метилгексанової кислоти**.

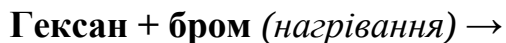
47. Описати механізм нітрування **2-метилбутану**.

48. Описати механізм хлорування **пропану**.

49. Описати механізм хлорування **метану**.

50. Описати механізм часткового окиснення **бутану**.

51. Продовжити рівняння реакції:



52. Описати механізм сульфування **пропану**.

53. Описати механізм сульфохлорування **пропану**.

54. Написати рівняння реакції часткового окиснення **бутану**.

55. Написати рівняння реакції флуорування **бутану**.

АЛКЕНИ (ЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ, ОЛЕФІНИ).

АЛКАДІЄНИ (ВУГЛЕВОДНІ З ДВОМА ПОДВІЙНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ)

План лекції.

1. Гомологічний ряд. Загальна формула. Номенклатура (раціональна та IUPAC). Структурна ізомерія, цис-, транс-ізомерія. Будова етиленових вуглеводнів.

2. Добування олефінів. Піроліз та крекінг парафінів, дегідратація спиртів, дегідрогалогенування, часткове гідрування ацетиленових вуглеводнів.

3. Фізичні властивості олефінів.

4. Хімічні властивості. Механізм електрофільного приєднання. Поняття про π -комплекси. Правило Марковнікова. Будова, стабільність та реакційна здатність карбонієвих іонів. Гідрування олефінів. Реакції приєднання галогенів, галогеноводнів мінеральних кислот, води. Реакції радикального приєднання галогенів та бромоводню. Пероксидний ефект Хараша. Окиснення етиленових вуглеводнів із утворенням оксидів (реакція Прилежаєва), гліколів (реакція Вагнера). Окиснення із розривом ланцюга. Озонування. Полімеризація олефінів.

5. Три типи дієнових вуглеводнів. Номенклатура. Вуглеводні із спряженими подвійними зв'язками: дивініл, ізопрен.

6. Способи добування дивінілу та ізопрену з нафтових газів. Синтез дивінілу із спирту (С.В Лебедєв). Фізичні властивості дієнових вуглеводнів.

7. Хімічні властивості. Електрофільне приєднання (1,2-, 1,4-приєднання) до алкадієнів із спряженими подвійними зв'язками. Дієновий синтез. Полімеризація дієнів. Поняття про натуральний та синтетичний каучуки.

Гомологічний ряд. Загальна формула. Номенклатура (раціональна та IUPAC)

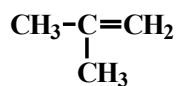
Алкени (етиленові вуглеводні) – це похідні вуглеводнів, молекули яких містять один подвійний зв'язок. Загальна формула гомологічного ряду алкенів C_nH_{2n} . Родоначальник ряду: етилен (етен) $CH_2=CH_2$.

Формула	Назва
$CH_2=CH_2$	Етилен, ет $ен$
$CH_3-CH=CH_2$	Пропілен, проп $ен$
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	1-Бут $ен$
$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-Бут $ен$
$ \begin{array}{c} CH_3-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array} $	2-Метилпроп $ен$

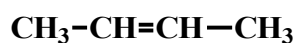
Структурна ізомерія, цис-, транс-ізомерія

Для алкенів характерна структурна, просторова (геометрична) та міжкласова ізомерія.

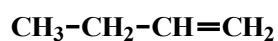
Структурна ізомерія зумовлена розгалуженням карбонового скелету та різним положенням подвійного зв'язку.



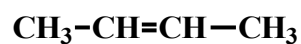
2-Метилпроп $ен$



2-Бут $ен$



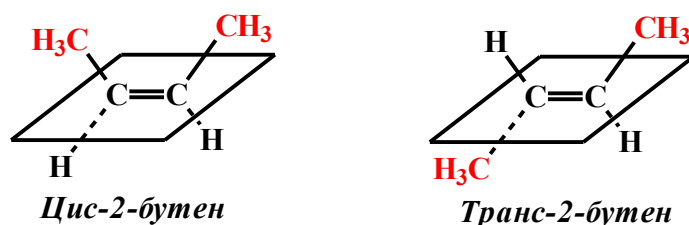
1-Бут $ен$



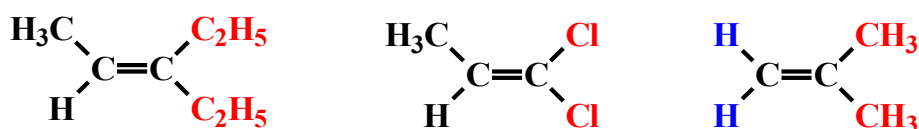
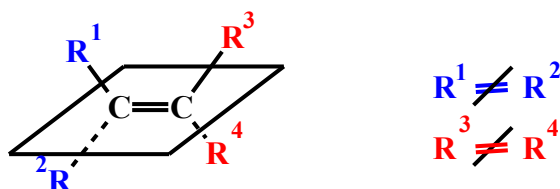
2-Бут $ен$

Просторова (цис-, транс-) ізомерія (геометрична) зумовлена різним положенням замісників біля атомів Карбону, сполучених між собою подвійним зв'язком.

Так, раніше описано, що атоми в молекулі можуть вільно обертатись тоді, коли вони сполучені σ -зв'язками. Поява в етиленових вуглеводнях π -зв'язку, який характеризується двома областями перекривання, які не лежать в площині σ -зв'язків, – унеможливорює вільне обертання, що і є причиною існування «фіксованих просторових станів молекули», які і називають геометричними ізомерами (якщо мова йде про ізомерію відносно площини подвійного зв'язку).

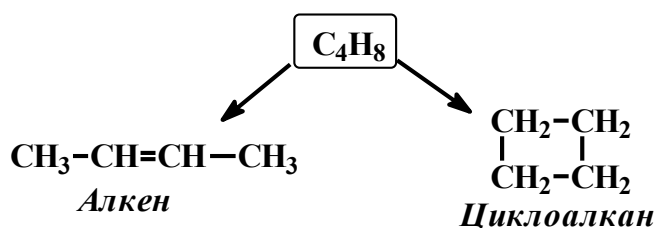


Умовою існування ізомерії подвійного зв'язку є те, щоб біля одного sp^2 -гібридизованого Карбону не було однакових замісників.



Нема цис-, транс-ізомерії

Алкени є ізомерами циклоалканів. Це приклад міжкласової ізомерії.



Будова етиленових вуглеводнів

sp^2 -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 2 p -електронів, при цьому 1 p -електрон не бере участь в гібридизації (тобто, залишається незадіяним і бере участь в утворенні π -зв'язку, який є перпендикулярним до площини гібридизації); міжорбітальний кут рівний 120° (плоска будова), тобто, sp^2 -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані до вершин правильного трикутника (плоска будова), що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp^2 -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алкенів, наприклад етилену:

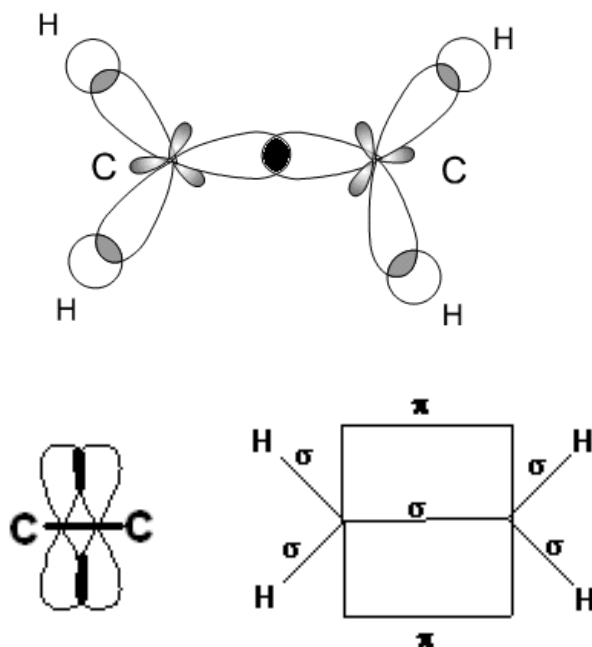


Схема розташування σ - та π -зв'язків у молекулі етилену

Добування олефінів

Піроліз та крекінг парафінів. Усі методи описані в темі «Алкани».



Алкан Алкан Алкен



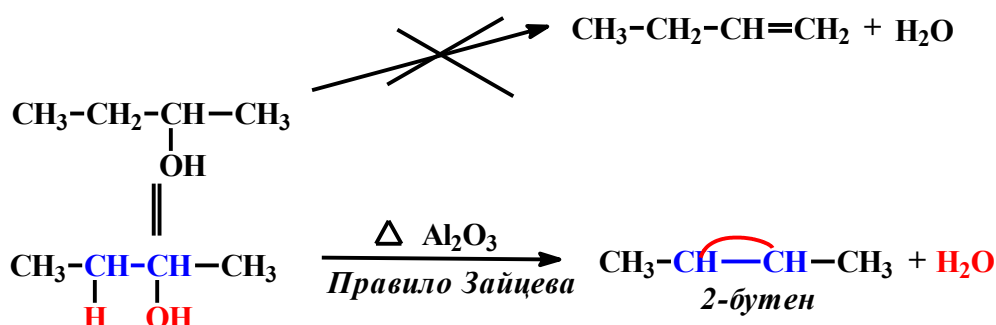
Додекан Етан Декен



Алкан Алкен

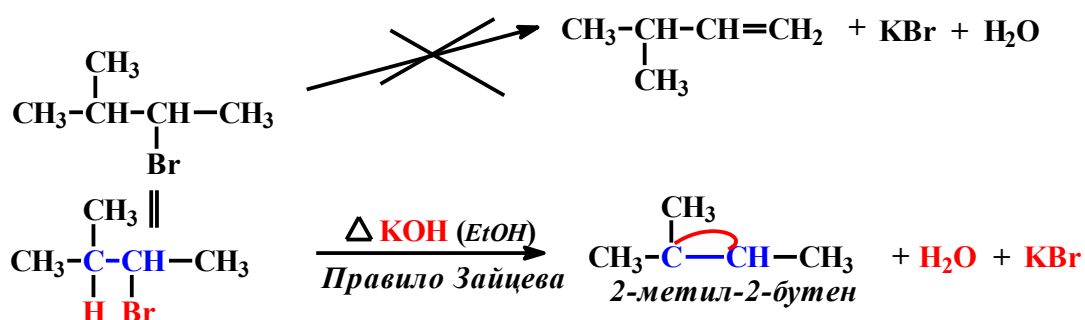
Дегідратація спиртів.

Найбільш відомим й поширеним методом отримання алкенів є відщеплення (елімінування) води від насичених одноатомних спиртів при нагріванні та наявності водовіднімаючих речовин (конц. сульфатної кислоти, безводного алюміній оксиду). Відщеплення води відбувається за правилом Зайцева: Гідроген відщеплюється від менш гідрогенізованого атому Карбону.

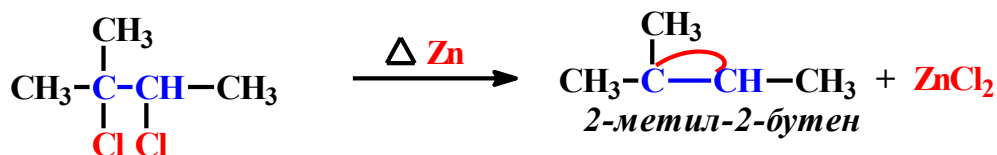


Найлегше дегідратації піддаються третинні спирти, важче вторинні і найважче первинні.

Дегідрогалогенування – процес відщеплення (елімінування) гідрогенгалогеніду – відбувається при дії на галогеналкани спиртового розчину лугу. Відщеплення гідрогенгалогеніду також відбувається за правилом Зайцева.



Дегалогенування – процес відщеплення (елімінування) двох атомів галогену – відбувається при дії на віцинальні галогеналкани металічного цинку.



Часткове гідрування ацетиленових вуглеводнів.

Еквімолярне приєднання водню до потрійного зв'язку призводить до розриву одного π -зв'язку і утворення подвійного зв'язку.



Фізичні властивості олефінів

Нижчі алкени – гази, алкени з C5-C14 є рідинами, а вищі алкени – тверді речовини. Етиленові вуглеводні практично нерозчинні у воді та частково розчинні у спиртах. Етилен прискорює дозрівання фруктів, а оксид етилену використовують для їх збереження. Наявність подвійного зв'язку в молекулі підвищує наркотичну дію речовин на організм. Алкени використовуються у виробництві полімерів і є вихідними речовинами для синтезу багатьох органічних сполук.

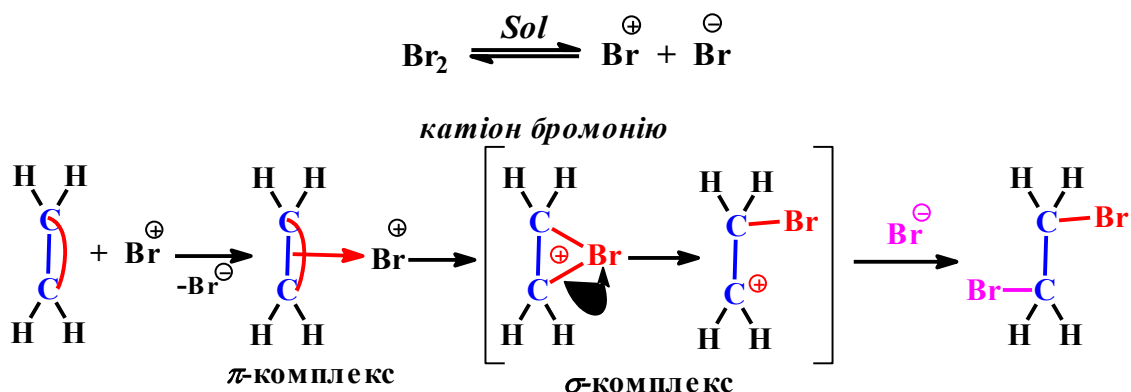
Хімічні властивості

Механізм електрофільного приєднання. Поняття про π -комплекси.

Правило Марковнікова.

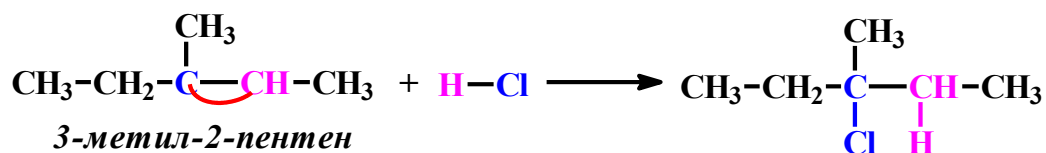
Етиленові вуглеводні містять подвійний зв'язок, який складається із σ -зв'язку та π -зв'язку; саме π -зв'язок, який не є в площині, де містяться ядра атомів, значно легше розривається і є високо-реакційно здатний – зумовлює основну властивість кратних зв'язків, а саме реакції приєднання. Зважаючи на те, що π -електрони несуть додатковий негативний заряд, чим збільшують електронну густину на етиленових Карбонах, перш за все характерними є реакції саме електрофільного приєднання, тобто, приєднання на першій стадії позитивно зарядженої частинки.

Реакції електрофільного приєднання протікають в кілька стадій: утворення електрофільної частинки, утворення π -комплексу, перехід його через бромонієвий йон (у випадку бромовання) в σ -комплекс та утворення *транс*-аддукту. Розглянемо механізм реакції електрофільного приєднання на прикладі реакції бромовання етену.

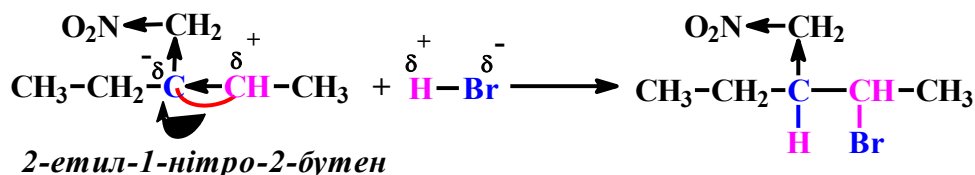


Так, під дією π -електронів чи полярного розчинника проходить поляризація молекули бромов з утворенням електрофільної частинки ($\text{Br}^{\oplus}$), яка взаємодіє з електронною парою π -зв'язку, утворюючи π -комплекс. π -Комплекс не є хімічною сполукою. Він переходить в бромонієвий йон, в якому електрофіль утворює зв'язок одночасно з двома атомами Карбону (стан, коли π -зв'язок в етені ще не розірвався, а новий σ -зв'язок **C-Br** ще не утворився). Бромонієвий йон переходить у σ -комплекс, в якому утворився зв'язок **C-Br** з одним із атомів Карбону, а на сусідньому атомі Карбону виникає заряд «+», при чому із боку протилежного до утвореного зв'язку **C-Br**. Аніон бромов $\text{Br}^{\ominus}$ приєднується до σ -комплексу з утворенням *транс*-аддукту приєднання. Якщо б відбувалося синхронне приєднання неполяризованої молекули бромов, то це приводило б до утворення *цис*-аддукту. Не слід плутати терміни *цис*- і *транс*-, що позначають геометричні ізомери, з їх використанням у даному випадку, де вони вживаються лише для пояснення стереохімічного місця приєднання реагентів з певного боку молекули. Інколи для цього вживають відповідні терміни *син*- і *анти*-.

У випадку приєднання несиметричних Гідрогенвмісних молекул (кислоти, вода, спирти, тощо) до несиметричних вуглеводнів користуються правилом Марковнікова: *Гідроген приєднується до більш гідрогенізованого атому Карбону.*

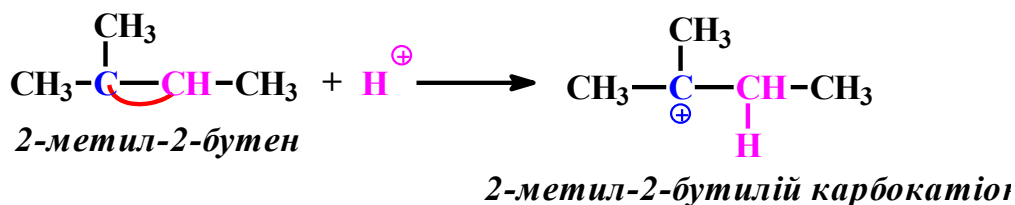


Це правило не діє, якщо в етиленових вуглеводнях є електроно-акцепторний замісник і реакція відбувається проти правила Марковнікова.

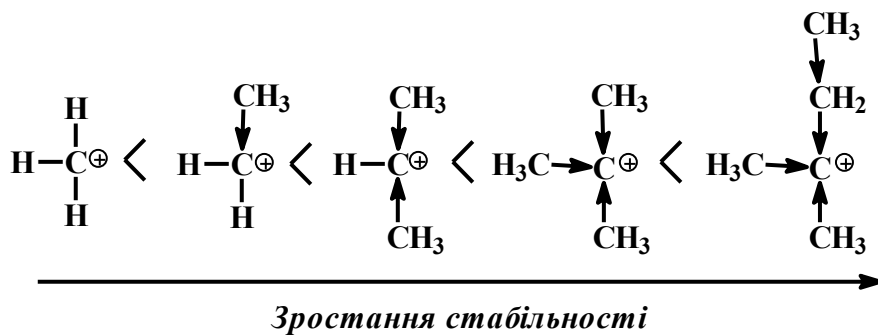


Будова, стабільність та реакційна здатність карбонієвих іонів.

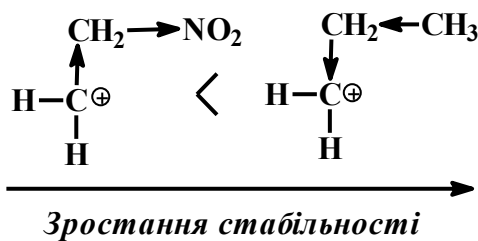
Як видно з механізму електрофільного приєднання, якщо до етиленового зв'язку приєднується протон, то в результаті утворюється σ -комплекс, який по суті представляє собою катіон, заряд якого локалізований на атомі Карбону, тобто, карбокатион.



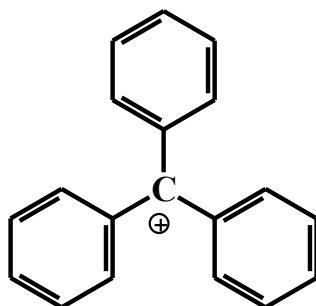
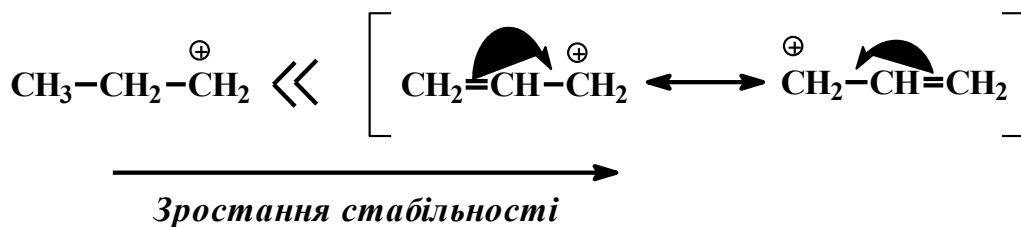
Слід відмітити, що усі карбокатиони є надзвичайно реакційно здатними частинками, більшість з них мають малий час життя (10^{-5} - 10^{-10} с), тобто є нестабільними. Їх стабільність у випадку алкільних Карбокатионів залежить від кількості й природи замісників біля позитивно-зарядженого атому Карбону.



Так, чим більше електронодонорних замісників біля позитивно зарядженого Карбону, тим більшою є стабільність відповідного Карбокатиону. Електроноакцепторні замісники понижують стабільність Карбокатиону.



Класичним випадком електронно-донорного замісника є замісник, який містить π -зв'язок – найпростіший випадок, це алільний (пропенільний) катіон.



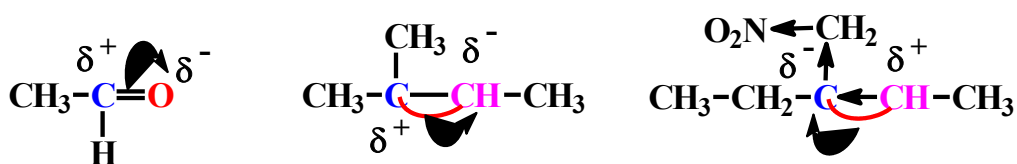
Слід відзначити, що такого роду катіони мають делокалізовану систему π -електронів (ефект спряження через вакансію електронів), що спричинює делокалізацію позитивного заряду по всій спряженій системі,

тобто, по трьом атомам, що на кілька порядків збільшує стійкість Карбокатионів – чим більше можливих резонансних структур може мати Карбокатион, тим більш він стійкий, наприклад, катіон трифенілметану вдалось виділити у вільному стані та ідентифікувати!

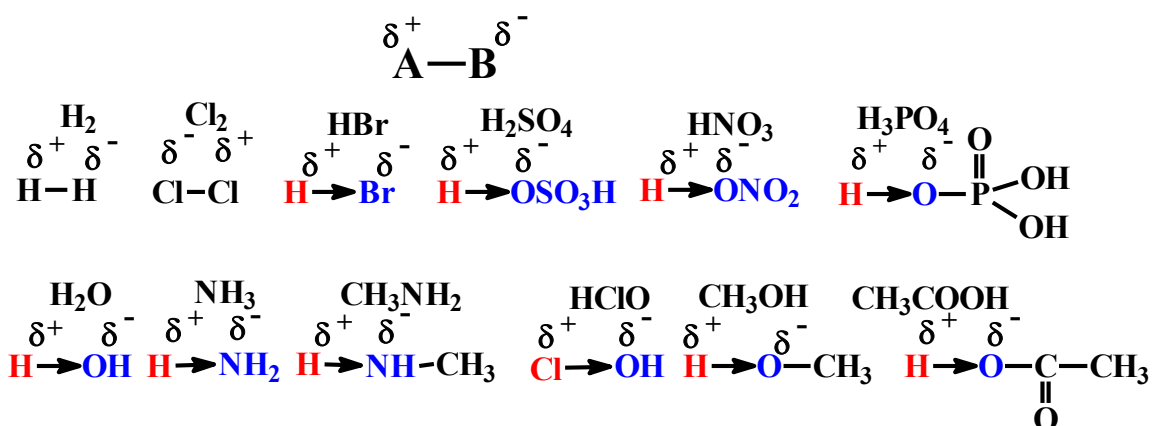
Гідрування олефінів. Реакції приєднання галогенів, галогеноводнів мінеральних й карбонових кислот, води.

Усі ці реакції реалізуються за механізмом електрофільного приєднання до кратного зв'язку, який детально розглянутий в попередньому питанні. Також корисним буде розглянути *алгоритм приєднання до кратного зв'язку (π -зв'язку)*.

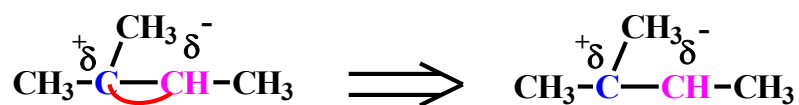
1. Встановлюють відносний заряд на атомах, між якими є кратний зв'язок, по якому планується провести приєднання. Якщо є Карбон і гетероатом, то використовують значення їх електронегативності; якщо це функціонально незаміщений вуглеводень, то користуються правилом Марковнікова; універсальним є метод встановлення відносних зарядів за допомогою індуктивного та мезомерного ефектів.



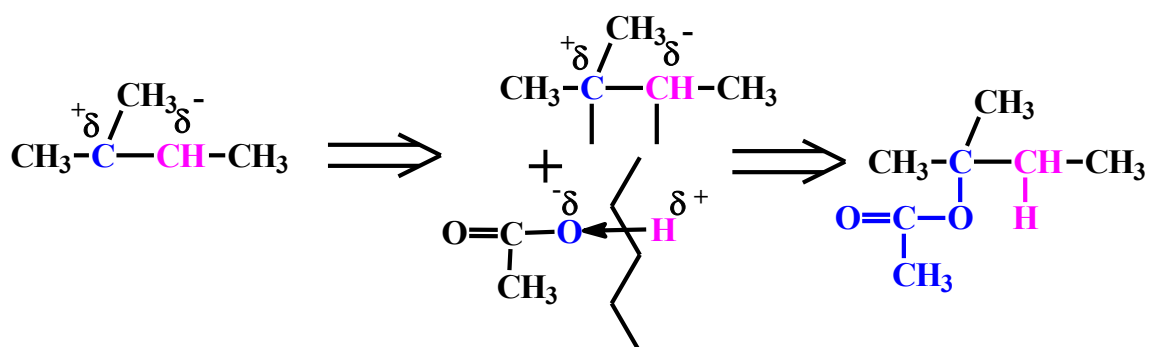
2. Встановлюють відносний заряд в електрофільному реагенті (електрофільний центр – позитивний, інша частина молекули має негативний заряд; якщо умовні частини електрофільного реагенту однакові, то заряди є умовні й виставляють довільно) та умовно розділяють електрофільний реагент на позитивну й негативну частинку.



3. Як продукт спочатку переписують всю вихідну молекулу, до якої планують приєднувати, без будь-яких змін в структурі, але без одного π -зв'язку. В результаті два атоми, між якими був кратний зв'язок формально стають без однієї валентності (у випадку Карбону – тривалентними).

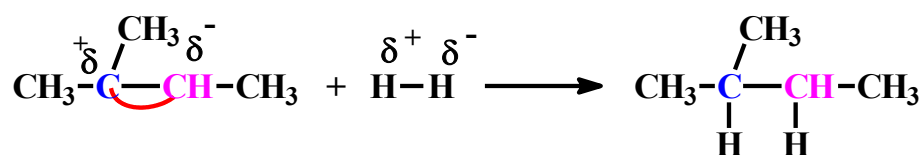


4. Від неповно валентних атомів опускають по одному зв'язку, до яких приєднують відповідно заряду умовні частинки електрофільного реагенту.

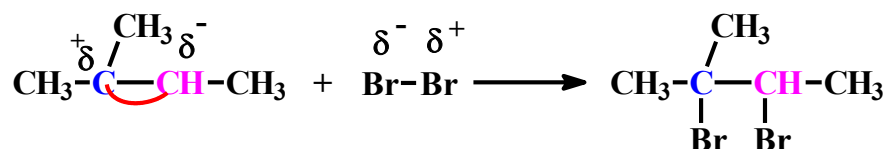


Приклади реакцій приєднання до подвійного зв'язку.

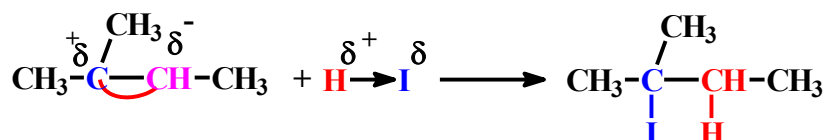
Гідрування.



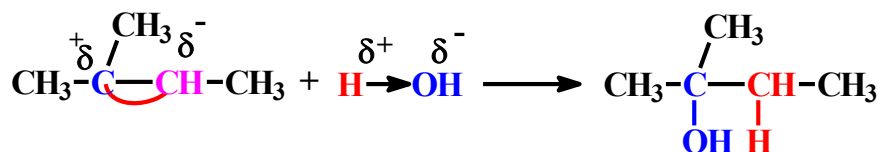
Галогенування.



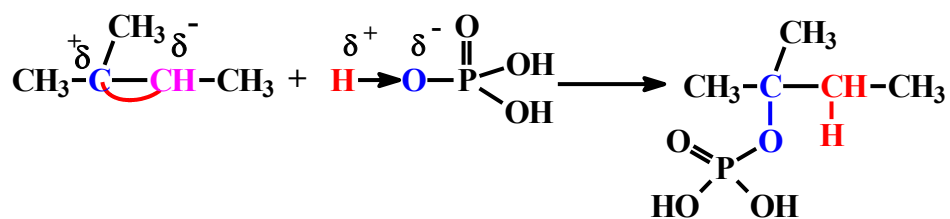
Гідрогенгалогенування.



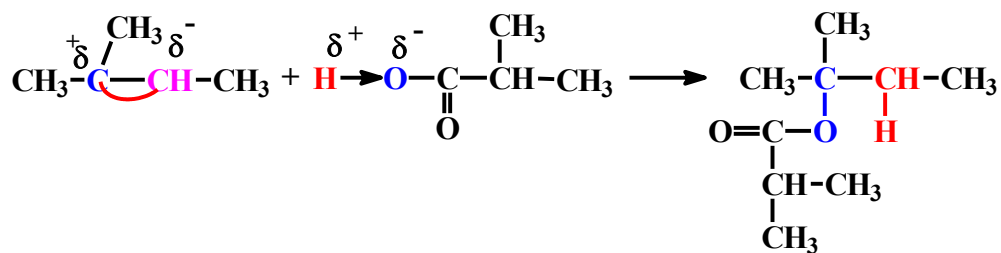
Гідратація.



Приєднання мінеральних кислот.



Приєднання карбонових кислот.



Реакції радикального приєднання галогенів та бромоводню.

Пероксидний ефект Хараши.

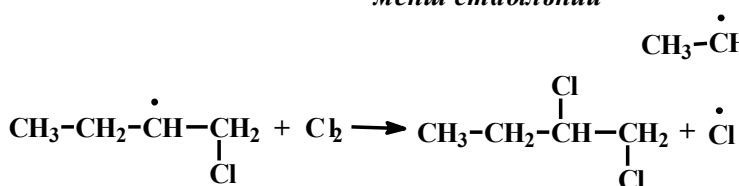
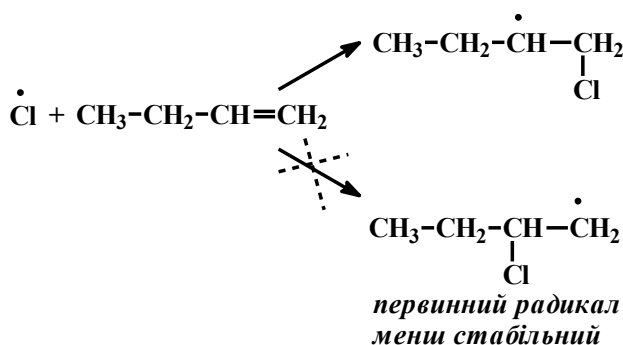
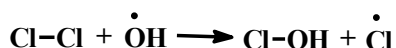
Реакції радикального приєднання до кратного зв'язку галогенів й гідрогенгалогенідів відбуваються за умов високої температури чи присутності джерела радикалів, класичним прикладом є реакція в присутності гідроген пероксиду, який легко генерує гідроксил-радикали. В результаті приєднання гідрогенгалогенідів відбувається проти правила Марковнікова. Схематично три стадії радикального процесу можна ілюструвати наступним чином.

1. Ініціювання радикалів.

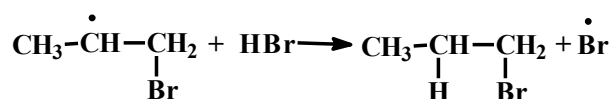
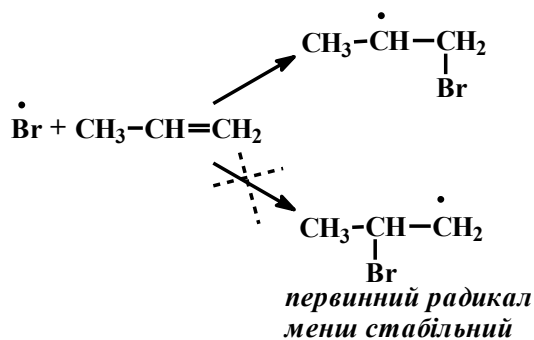
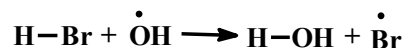


2. Ріст радикального ланцюга.

ХЛОРУВАННЯ

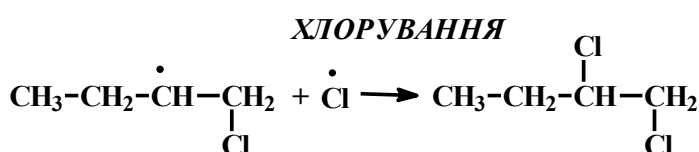


ГІДРОГЕНБРОМУВАННЯ

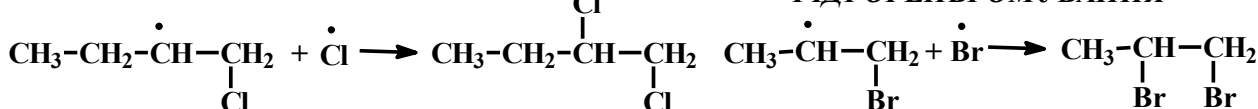


3. Обрив ланцюга.

ХЛОРУВАННЯ



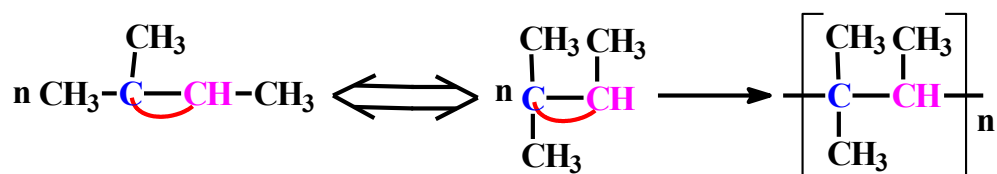
ГІДРОГЕНБРОМУВАННЯ



Полімеризація олефінів.

Полімеризація – хімічна реакція утворення полімеру (високомолекулярної сполуки) за рахунок з'єднання між собою великої кількості ненасичених сполук (мономерів) ковалентними зв'язками, які виникають внаслідок розриву π -зв'язків у молекулах мономерів.

Алкени полімеризуються також за радикальним механізмом в присутності джерела вільних радикалів.



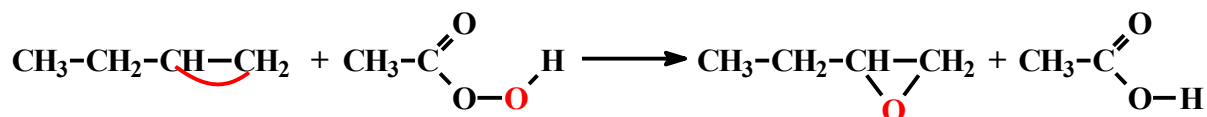
Найбільш широке використання знайшли полімери етену (поліетилен), пропену (поліпропілен).

Окиснення етиленових вуглеводнів із утворенням оксидів (реакція Прилежаєва), гліколів (реакція Вагнера). Окиснення із розривом ланцюга. Озонування.

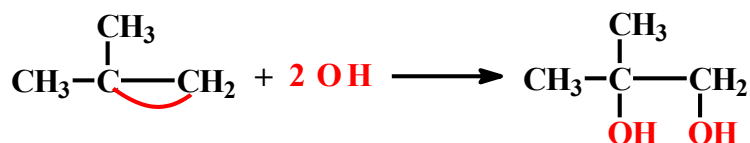
Реакції окиснення реалізуються по найбільш активному реакційному центрі алкенів – кратному зв'язку. Розрізняють два різні шляхи окиснення.

1. Окиснення без розриву Карбонового скелету – розривається π -зв'язок із збереженням структури алкену.

Реакція Прилежаєва – окиснення при дії органічних надкислот (містять пероксидний зв'язок); утворюються α -оксиди алкенів.

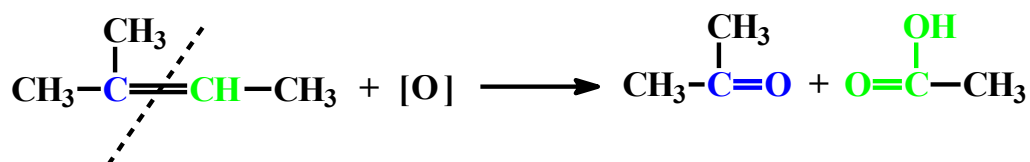


Реакція Вагнера – окиснення при дії водного розчину калій перманганату; утворюються гліколі (двохатомні спирти).

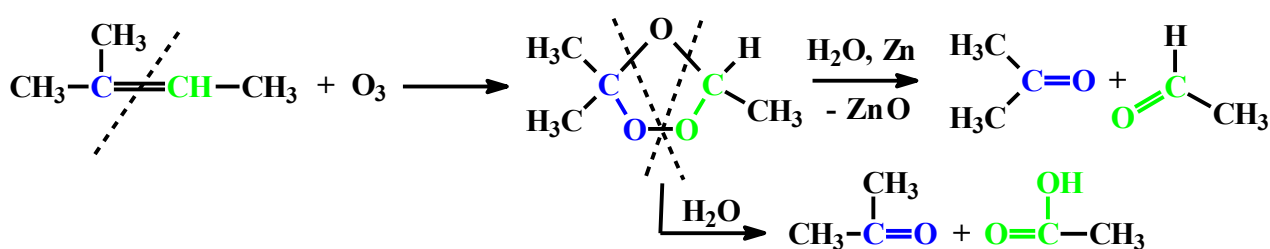


2. Окиснення із розривом Карбонового скелету – розривається Карбоновий ланцюг по місцю кратного зв'язку (без збереження структури алкену).

Розрив Карбонового ланцюга можливий лише при дії сильних окисників: CrO_3 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (H^+), KMnO_4 (H^+), O_3 . Етиленові Карбони (між якими був кратний зв'язок), як правило, «відгорають» до карбонових кислот чи кетонів.



Препаративне значення має озонування з подальшим гідролізом в присутності цинку чи магнію – за результатами аналізу утворених карбонільних сполук встановлюють положення кратного зв'язку і замісників у вихідному алкені.



Три типи дієнових вуглеводнів. Номенклатура. Вуглеводні із спряженими подвійними зв'язками: дивініл, ізопрен.

Алкадієнами – називають вуглеводні з відкритим Карбоновим ланцюгом, які містять два подвійні зв'язки. Загальна формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Структурно ізомерні алкінам та циклоалкенам (міжкласова ізомерія).

За розміщенням кратних зв'язків алкадієни поділяють на такі типи:

Кумульовані алкадієни – подвійні зв'язки є сусідніми (один атом Карбону бере участь в двох подвійних зв'язках); характерна лінійна будова тріади Карбонів, що містять кратні зв'язки:

Кумульовані алкадієни $\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2$ (1,2-Бутадієн).

Спряжені (конюговані) алкадієни – подвійні зв'язки розміщені через один простий зв'язок; характерна площинна будова тетради Карбонів, що містять кратні зв'язки, в які спостерігають делокалізацію π -зв'язків (ефект спряження):

Спряжені (конюговані) алкадієни

$\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$ (1,3-Бутадієн, дивініл).

$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
(2-Метил-1,3-бутадієн, ізопрен).

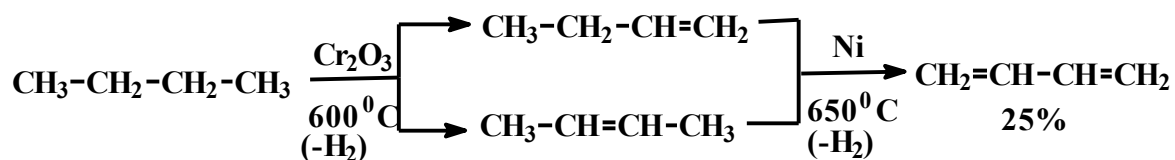
Ізольовані алкадієни – подвійні зв'язки розміщені через два чи більше простих зв'язків; повний аналог етиленових вуглеводнів:

Ізольовані алкадієни:

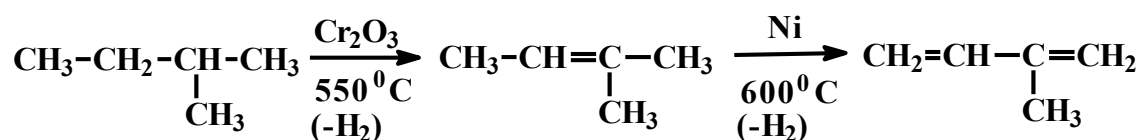
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (1,5-Гептадієн).

Способи добування дивінілу та ізопрену з нафтових газів

У промисловості в значних масштабах 1,3-бутадієн добувають із супутніх газів нафти або із бутан-бутенової фракції продуктів переробки нафти шляхом каталітичного дегідрування.

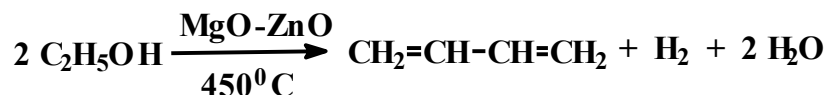


Аналогічно із продуктів піролізу нафти отримують *ізопрен*.



Синтез дивінілу із спирту (С.В Лебедев).

Першим синтетичним промисловим методом одержання дивінілу був синтез Лебедева із етанолу.



Метод втратив практичне значення, оскільки нафта є дешевша сировина за етанол.

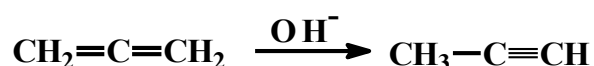
Лабораторні методи синтезу дієнів аналогічні до методів отримання алкенів.

Фізичні властивості дієнових вуглеводнів

Пропандієн, 1,2-бутадієн, 1,3-бутадієн при кімнатній температурі є гази; решта – рідини. Кумульовані дієни є сильно отруйні речовини.

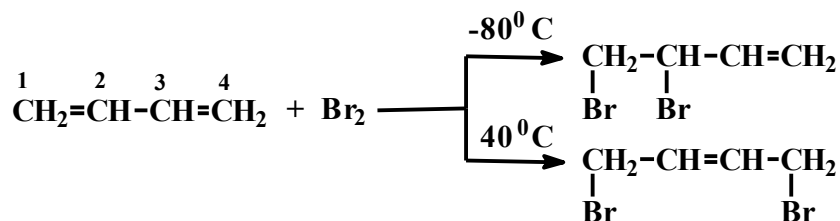
Хімічні властивості. Електрофільне приєднання (1,2-, 1,4-приєднання) до алкадієнів із спряженими подвійними зв'язками

Хімічні властивості ізольованих й кумульованих дієнів аналогічні до властивостей алкенів. В лужному середовищі кумульовані дієни здатні до ізомеризації в алкіни.



Більшість хімічних властивостей спряжених дієнів аналогічні до алкенів. Тому далі буде розглянуто лише специфічні властивості. Так, здатність спряжених дієнів до 1,4-приєднання є основною особливістю, яка обумовлена делокалізацією подвійних зв'язків по усім чотирьом Карбонам. Перебіг приєднання насамперед залежить від температурних умов і природи діючого електрофілу. Так, при понижених температурах (-80 °C) переважно утворюється 1,2-продукт, а при 40 °C – продукт 1,4-приєднання. Чим сильніший електрофіл (стабільніший резонансний

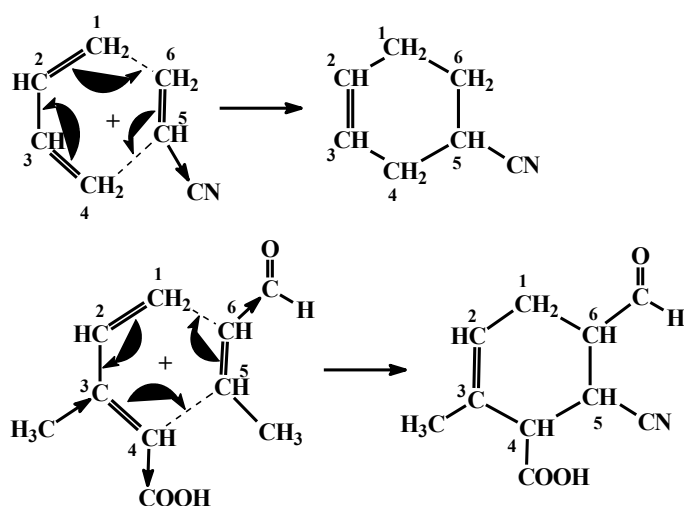
катіон), тим більша імовірність утворення 1,4-продукту приєднання. Наприклад, при 20 °С бромовання дає 67% 1,4-продукту, а хлорування – лише 50%.



У випадку радикального приєднання домінують 1,4-продукти.

Дієновий синтез.

Реакція Дільса-Альдера – це є циклоприєднання активованого (поляризованого) етиленового зв'язку (дієнофілу) до спряженої системи алкадієну.

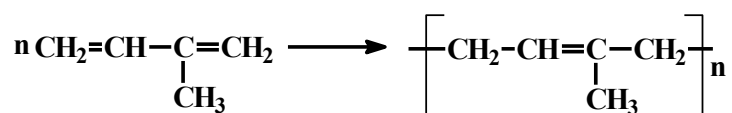


Реакції переважно відбуваються за радикальним механізмом синхронного розриву й утворення зв'язків.

Полімеризація дієнів. Поняття про каучуки.

Натуральний каучук добувають з соку тропічних рослин (Бразилія). Представляє собою поліізопрен, який утворює в соку колоїдний розчин. Каучук виділяють коагуляцією, яка проходить при нагріванні чи при дії мінеральних кислот.

Синтетичний каучук отримують полімеризацією ізопрену.



Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань
для домашньої самопідготовки (тема № 5)

1. Алкени. Гомологічний ряд. Загальна формула. Номенклатура (раціональна та IUPAC).
2. Структурна ізомерія, цис-, транс-ізомерія. Будова етиленових вуглеводнів.
3. Добування алкенів Піролізом та крекінгом парафінів.
4. Добування алкенів дегідратацією спиртів.
5. Добування алкенів дегідрогалогенуванням.
6. Добування алкенів. Часткове гідрування ацетиленових вуглеводнів. Фізичні властивості олефінів.
7. Механізм електрофільного приєднання. Поняття про π -комплекси.
8. Правило Марковнікова. Будова, стабільність та реакційна здатність карбонієвих іонів.
9. Гідрування олефінів. Реакції приєднання галогенів.
10. Реакції приєднання галогеноводнів мінеральних кислот до олефінів.
11. Реакції приєднання води до олефінів.
12. Реакції радикального приєднання галогенів та бромоводню. Пероксидний ефект Хараша.
13. Окиснення етиленових вуглеводнів із утворенням оксидів (реакція Прилежаєва), гліколів (реакція Вагнера).
14. Окиснення олефінів із розривом ланцюга. Озонування.
15. Полімеризація олефінів.
16. Три типи дієнових вуглеводнів. Номенклатура. Вуглеводні із спряженими подвійними зв'язками: дивініл, ізопрен.

17. Способи добування дивінілу та ізопрену з нафтових газів. Синтез дивінілу із спирту (С.В Лебедєв). Фізичні властивості дієнових вуглеводнів.

18. Хімічні властивості. Електрофільне приєднання (1,2-, 1,4-приєднання) до алкадієнів із спряженими подвійними зв'язками.

19. Дієновий синтез.

20. Полімеризація дієнів. Натуральний та синтетичний каучуки.

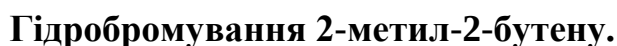
21. Продовжити рівняння реакції:



22. Продовжити рівняння реакції:



23. Продовжити рівняння реакції:



34. Продовжити рівняння реакції:



35. Продовжити рівняння реакції:



36. Продовжити рівняння реакції:



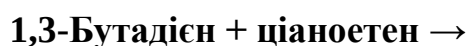
37. Продовжити рівняння реакції:



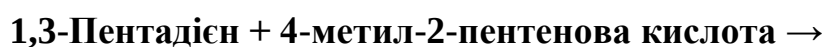
38. Продовжити рівняння реакції:



39. Продовжити рівняння реакції:



40. Продовжити рівняння реакції:



41. Описати механізм електрофільного приєднання бромиду до 1-бутену.

АЛКІНИ (АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ)

План лекції.

1. Гомологічний ряд ацетиленових вуглеводнів. Загальна формула, ізомерія та номенклатура.
2. Добування ацетиленових вуглеводнів: із карбіду кальцію, із галогенопохідних, алкілуванням ацетилену. Промислові методи добування ацетилену.
3. Будова ацетиленових вуглеводнів. *sp*-Стан атома Карбону.
4. Фізичні властивості ацетиленових вуглеводнів.
5. Хімічні властивості. Гідрування повне та часткове. Реакція електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів. Приєднання спиртів, синільної кислоти, оцтової кислоти (реакції вінілювання). Гідратація ацетиленових вуглеводнів (реакція Кучерова). Полімеризація й олігомеризація ацетилену. Кислотні властивості алкінів з кінцевим потрійним зв'язком. Утворення ацетиленідів.

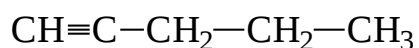
Гомологічний ряд ацетиленових вуглеводнів. Загальна формула, ізомерія та номенклатура.

Алкіни (ацетиленові вуглеводні) – це похідні вуглеводнів, молекули яких містять один потрійний зв'язок. Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} , тобто така як і для алкадієнів. Родоначальник ряду: ацетилен (етин) $CH\equiv CH$.

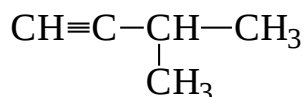
Формула	Назва
$CH\equiv CH$	Етин
$CH_3-C\equiv CH$	Пропін
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1-Бутин
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-Бутин

За міжнародною номенклатурою назви алкенів утворюються із назв відповідних алканів заміною закінчення **–ан** на **–ин** або **–ін**.

Для алкінів характерна *структурна* ізомерія, зумовлена розгалуженням карбонового скелету молекули (1-пентин і 3-метил-1-бутин):

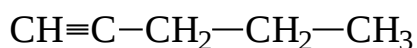


1-Пентин

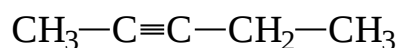


3-Метил-1-бутин

та різним положенням потрійного зв'язку (1-пентин і 2-пентин):



1-Пентин



2-Пентин

та *міжкласова* (із алкадієнами).



2-Бутин



1,3-Бутадієн

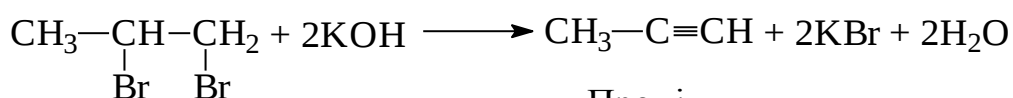
Добування ацетиленових вуглеводнів: із карбїду кальцію, із галогенопохідних, алкілуванням ацетилену. Промислові методи добування ацетилену.

1. *Карбїдний спосіб*. Вперше Ф.Велер у 1862 р. добув ацетилен з кальцій карбїду та води.



Ацетилен

2. *Дегідрогалогенування віцинальних дигалогеналканів* під дією спиртового розчину лугу при нагріванні.



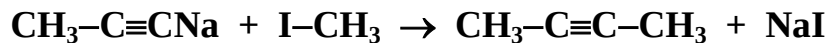
Пропін

3. *Дегалогенування тетрагалогеналканів*, нагріваючи їх з порошкоподібним цинком.



Пропін

4. Алкілювання ацетиленідів лужних металів галогеналканами.



Метилацетиленід

2-Бутин

натрію

5. Піроліз метану при 1500 °С (промисловий метод).



Будова ацетиленових вуглеводнів. sp -Стан атома Карбону.

sp -Гібридизація атому Карбону – це результат взаємодії (гібридизації) 1 s -електрону та 1 p -електрону, при цьому 2 p -електрони не беруть участь в гібридизації (тобто, залишаються незадіяним і беруть участь в утворенні двох π -зв'язків, які є взаємно перпендикулярними до лінії, на якій розташовані гібридизовані Карбони); міжорбітальний кут рівний 180°, тобто, sp -гібридизовані електронні орбіталі орієнтовані по лінії (лінійна будова), що забезпечує їх однакову рівновіддаленість. sp -Гібридизовані атоми Карбону характерні для алкінів, наприклад, ацетилену:

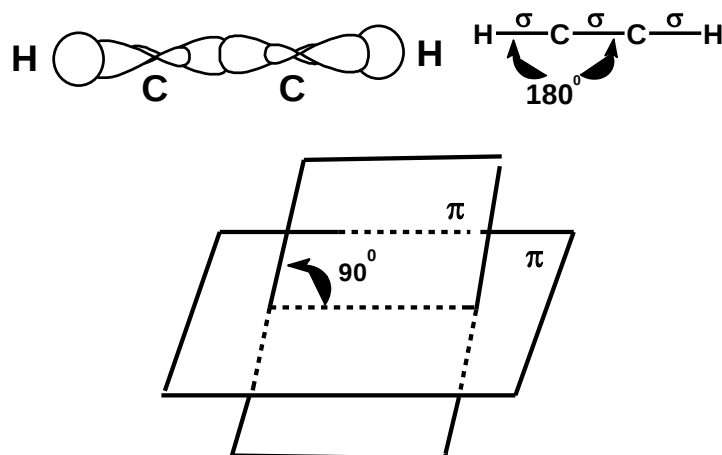


Схема розташування σ - та π -зв'язків у молекулі ацетилену

Фізичні властивості ацетиленових вуглеводнів.

Нижчі алкіни – газоподібні речовини, починаючи з C_5H_8 – рідини, а з $C_{17}H_{32}$ – кристалічні речовини. Алкіни мають вищі температури кипіння, ніж алкани та алкени з такою ж кількістю атомів Карбону у молекулі. З алкінів найбільше промислове значення має ацетилен. Він є сировиною для виробництва етилену, розчинників, оцтового альдегіду, акрилонітрилу, вінілацетилену, синтетичних каучуків та поліхлорвінілових пластмас на їх основі.

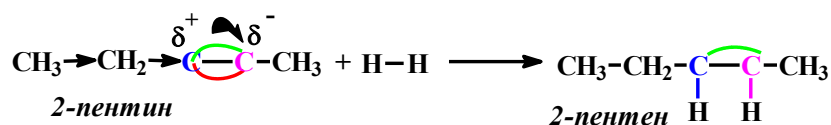
Хімічні властивості.

В молекулах алкінів є потрійний зв'язок, який обумовлює їх хімічні властивості, а саме реакції приєднання, заміщення, полімеризації та окиснення. Отже, алкіни належать до високо реакційно здатних сполук.

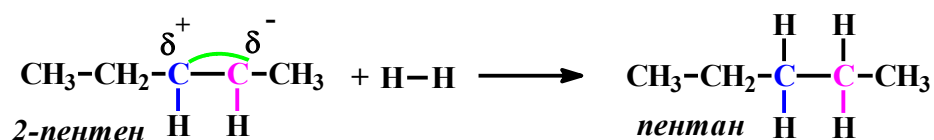
Реакції *приєднання* алкінів можуть проходити за радикальним, електрофільним та нуклеофільним механізмами. Якщо відбувається еквімолярне приєднання, то в результаті реакції розривається потрійний зв'язок з утворенням подвійного зв'язку.

Гідрування повне та часткове.

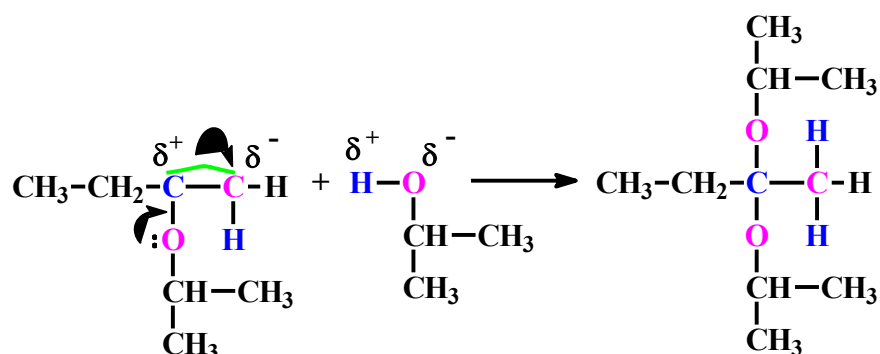
Часткове:



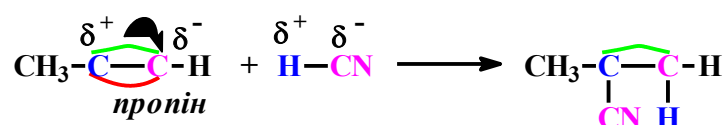
Вичерпне (повне):



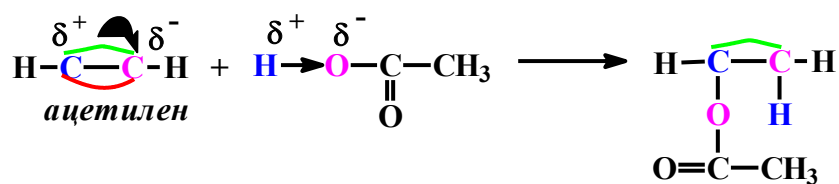
Вичерпне (повне) приєднання спиртів:



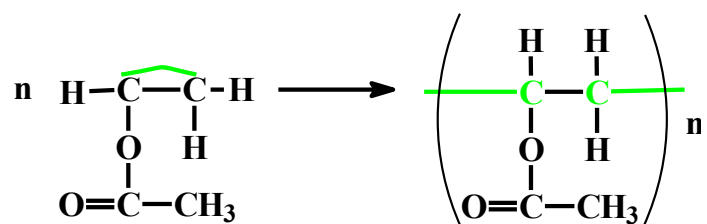
Ціанування



Синтез вінілових естерів

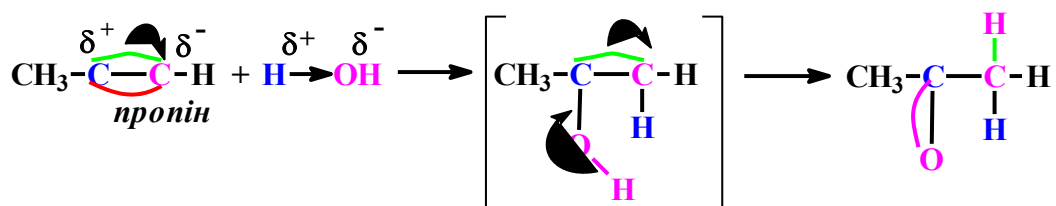


Полімер із вінілового естеру оцтової кислоти – полівінілацетат – відомий своїм використанням в якості клею – ПВА.



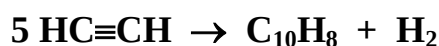
Гідратація ацетиленових вуглеводнів (реакція Кучерова).

Реакцію проводять в присутності солей ртутрію в середовищі сульфатної кислоти.

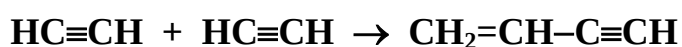


Полімеризація й олігомеризація ацетилену.

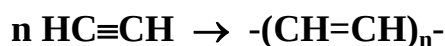
При пропусканні ацетилену над активованим вугіллям при 600°C утворюється бензен, а при 400°C нафтален.



Американський вчений Ньюленд встановив, що при наявності **CuCl**, **NH₄Cl**, розчинених в соляній кислоті, ацетилен димеризується лінійно з утворенням вінілацетилену.



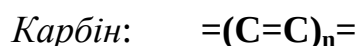
В присутності радикальних ініціаторів відбувається полімеризація ацетилену в полієн, який використовують як органічний напівпровідник.



В присутності солей Купруму (I) та окисника ацетилен полімеризується з утворенням поліацетилену – Карбіну.

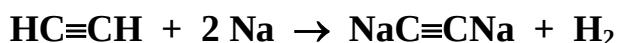


Карбін є третім алотропним станом Карбону поряд з алмазом й графітом; йому деколи приписують кумульовану будову:

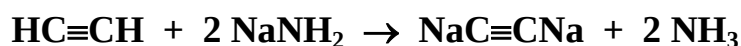


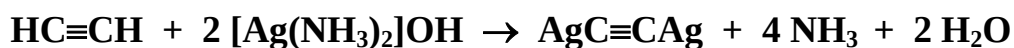
Кислотні властивості алкінів з кінцевим потрійним зв'язком.
Утворення ацетиленідів.

В результаті збільшення електронегативності атома Карбону в стані *sp*-гібридизації зв'язок С-Н в 1-алкінах стає більш полярним і набуває “кислотних” властивостей. Тому такі атоми Гідрогену здатні заміщуватись на атоми металів, утворюючи *ацетиленіди* (солеподібні сполуки).

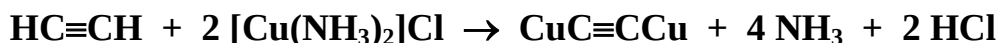


Натрій ацетиленід





Аргентум ацетиленід

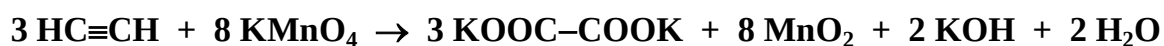


Купрум ацетиленід

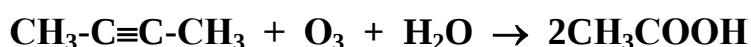
Ацетиленіди лужних та лужноземельних металів – стійкі речовини. А нерозчинні у воді ацетиленіди аргентуму та купруму в сухому стані нестійкі та розкладаються з вибухом.

Окиснення алкінів.

Потрійний зв'язок в алкінах окиснюється важче, ніж подвійний – в алкенах. При взаємодії ацетилену з розчином калій перманганату утворюється калій оксалат.



При дії сильних окисників відбувається розрив молекули по потрійному зв'язку з утворенням карбонових кислот:



Ацетилен на повітрі горить жовтим яскравим полум'ям, а в струмені кисню згорає повністю, досягаючи температури 2000°C, що використовують у техніці для автогенного зварювання та різання металів.

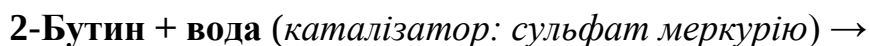


Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань **для домашньої самопідготовки (тема № 6)**

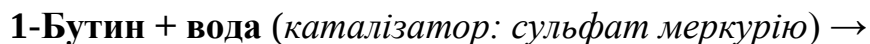
1. Гомологічний ряд ацетиленових вуглеводнів. Загальна формула, ізомерія та номенклатура.
2. Добування ацетиленових вуглеводнів: із галогенопохідних.
3. Добування ацетиленових вуглеводнів: із карбїду кальцію, алкілуванням ацетилену. Промислові методи добування ацетилену.

4. Будова ацетиленових вуглеводнів. *sp*-Стан атома Карбону. Фізичні властивості ацетиленових вуглеводнів.
5. Хімічні властивості. Гідрування повне та часткове. Гідратація ацетиленових вуглеводнів (реакція Кучерова).
6. Хімічні властивості. Реакція електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів.
7. Хімічні властивості. Приєднання спиртів, синільної кислоти, оцтової кислоти (реакції вінілювання).
8. Хімічні властивості. Полімеризація й олігомеризація ацетилену.
9. Хімічні властивості. Кислотні властивості алкінів з кінцевим потрійним зв'язком. Утворення ацетиленідів.
10. Продовжити рівняння реакції:
Моноацетиленід срібла + 2-бромпропан $\rightarrow$
11. Продовжити рівняння реакції:
2,2-Дихлоробутан + КОН (спирт) $\rightarrow$
12. Продовжити рівняння реакції:
1,1,2,2-Тетрабромпропан + цинк $\rightarrow$
13. Продовжити рівняння реакції:
 $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
14. Написати рівняння реакції піролізу метану при 1500 °C.
15. Продовжити рівняння реакції:
1,2-Дибромопентан + КОН (спирт) $\rightarrow$
16. Продовжити рівняння реакції:
Пропін + діамінаргентум гідроксид $\rightarrow$
17. Продовжити рівняння реакції:
1-Бутин + діамінкупрум (I) хлорид $\rightarrow$
18. Продовжити рівняння реакції:
Пропін + амід натрію $\rightarrow$

19. Продовжити рівняння реакції:



20. Продовжити рівняння реакції:



21. Продовжити рівняння реакції:



22. Продовжити рівняння реакції:



23. Продовжити рівняння реакції:



24. Продовжити рівняння реакції:



25. Продовжити рівняння реакції: **2-Бутин + хлор (1:1)** $\rightarrow$

26. Продовжити рівняння реакції:



27. Продовжити рівняння реакції:



28. Продовжити рівняння реакції:

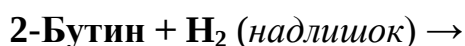


29. Продовжити рівняння реакції:



30. Продовжити рівняння реакції: **1-Бутин + H₂ (1:1)** $\rightarrow$

31. Продовжити рівняння реакції:



32. Продовжити рівняння реакції:



33. Продовжити рівняння реакції:



СПИРТИ

План лекції.

1. Одноатомні спирти. Гомологічний ряд. Загальна формула. Класифікація. Ізомерія. Поняття про первинні, вторинні та третинні спирти. Номенклатура.

2. Способи добування спиртів: гідроліз галогеналканів, гідратація ненасичених сполук, гідрогенізація карбонільних сполук, магнійорганічний синтез Гріньяра.

3. Фізичні властивості спиртів. Водневий зв'язок, його вплив на температуру кипіння спиртів.

4. Хімічні властивості спиртів. Кислотні властивості. Етерифікація. Утворення естерів органічних й мінеральних кислот. Реакція нуклеофільного заміщення з галогеноводневими кислотами, галогенідами фосфору, тіонілхлоридом. Дегідратація спиртів. Окиснення спиртів.

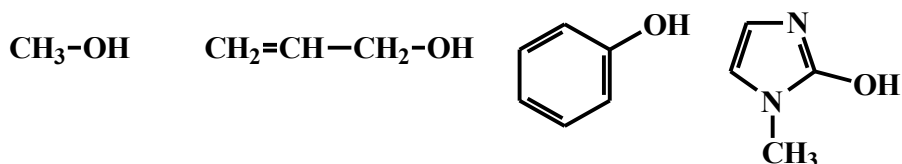
5. Особливості добування і властивостей гліколей та гліцеролу.

Одноатомні спирти. Гомологічний ряд. Загальна формула. Класифікація. Ізомерія. Поняття про первинні, вторинні та третинні спирти. Номенклатура.

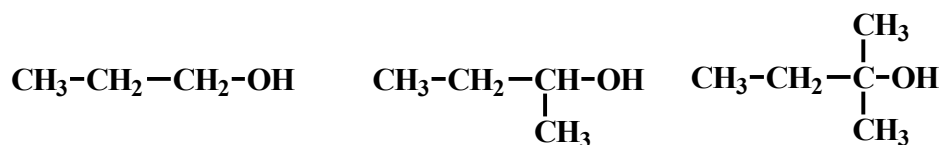
Спирти – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на відповідну кількість гідроксильних груп.

Класифікація:

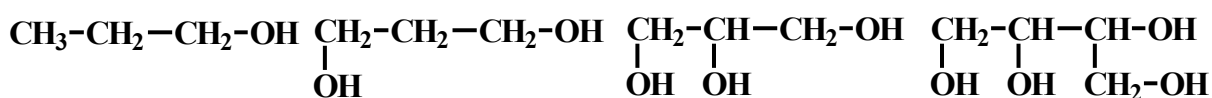
а) в залежності від будови карбонового радикалу, з яким зв'язана гідроксильна група, розрізняють наступні спирти: насичені, ненасичені, ароматичні та гетероциклічні:



б) залежно від того, з яким атомом Карбону сполучена гідроксильна група, спирти поділяються на первинні, вторинні, третинні:



в) за кількістю гідроксигруп спирти поділяються на одно-, дво-, три- і багатоатомні. Одноатомні спирти мають одну гідроксильну групу, двоатомні – дві, триатомні – три, чотириатомні – чотири і т.д.



Одноатомні спирти утворюють гомологічний ряд, який можна легко записати, користуючись гомологічним рядом алканів, замінюючи в них один атом Гідрогену на гідроксильну групу.

Загальна формула насичених одноатомних спиртів $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

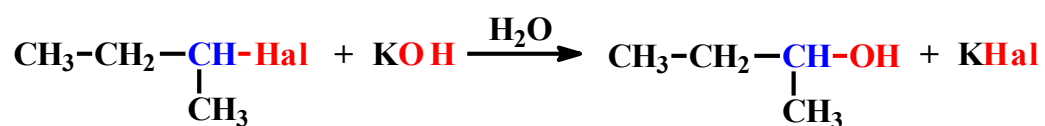
За систематичною номенклатурою (IUPAC) назву спирту утворюють від назви відповідного алкану, додаючи до неї суфікс “ол”. Положення гідроксильної групи позначають номером атома Карбону, біля якого вона розміщена. Карбоновий ланцюг нумерують так, щоб атом Карбону з гідроксильною групою мав найменший номер. Ізомерія спиртів зумовлена розгалуженням карбонового ланцюга їх молекули та положенням гідроксильної групи.

Гомологічний ряд і номенклатура насичених одноатомних спиртів

Формула	Назва	
	Історична	IUPAC
CH_3OH	Метиловий спирт	Метан ол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Етиловий спирт	Етан ол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Пропіловий спирт	1-Пропан ол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ізопропіловий спирт (вторинний)	2-Пропан ол
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Бутиловий спирт	1-Бутан ол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ізобутиловий спирт (вторинний)	2-Бутан ол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Трет-бутиловий спирт (третинний)	2-Метил-2-пропан ол

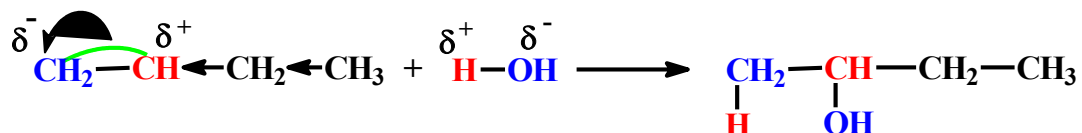
*Способи добування спиртів*Гідроліз галогеналканів

Гідроліз галогеналканів, який приводить до заміщення атома галогену на гідроксильну групу. Гідроліз проводять **водним** розчином лугу.



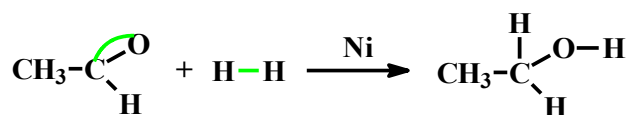
Гідратація ненасичених сполук.

Відбувається згідно правила Марковнікова в присутності водного розчину фосфатної чи сульфатної кислот.

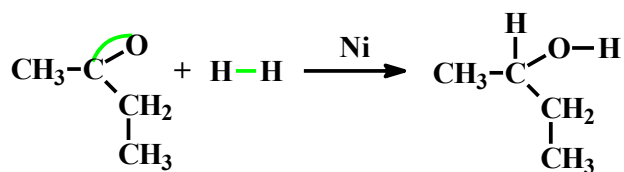
Гідрогенізація карбонільних сполук.

Гідрування карбонільних сполук (каталізатори Ni, Pt, Co, Pd).

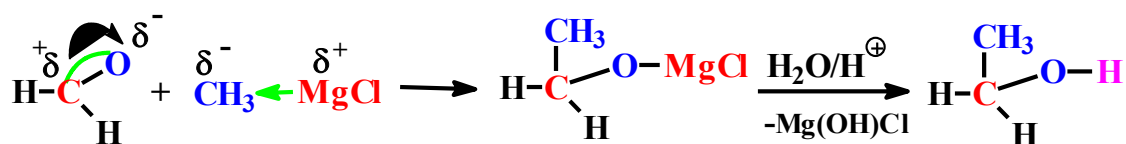
Гідрування альдегідів дає первинні спирти.



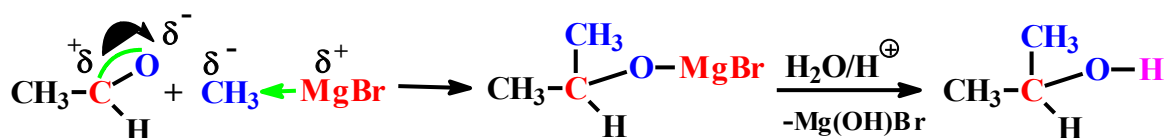
Гідрування кетонів дає вторинні спирти.

Магнійорганічний синтез Гріньяра.

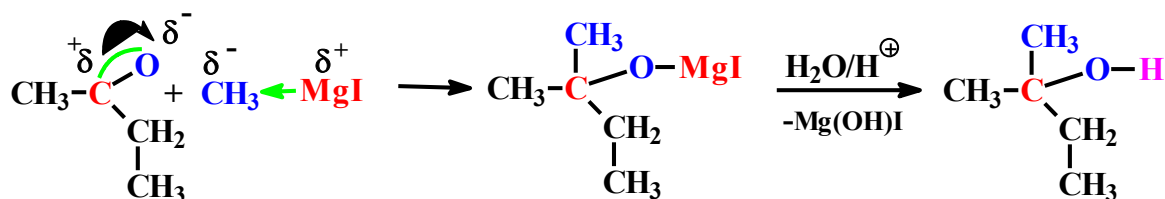
Первинні спирти синтезують із формальдегіду.



Вторинні спирти синтезують із альдегідів.



Третинні спирти синтезують із кетонів.

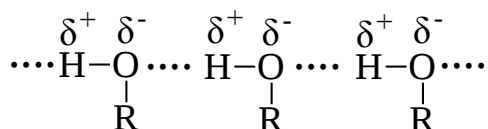


Фізичні властивості спиртів. Водневий зв'язок, його вплив на температуру кипіння спиртів

Насичені одноатомні спирти від C_1 до C_{10} за звичайних умов – рідини. Вищі спирти, починаючи з C_{11} – тверді речовини.

Всі спирти – легші за воду. Нижчі спирти від C_1 до C_3 змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях; спирти від C_4 до C_{10} важко розчиняються у воді, а вищі спирти – у воді практично нерозчинні.

Запах нижчих спиртів алкогольний, а починаючи з C_4 – неприємний. Вищі спирти запаху не мають. Температура кипіння спиртів підвищується в міру збільшення їх молекулярної маси. Слід зазначити, що температури кипіння спиртів значно вищі, ніж температури кипіння відповідних алканів та їх галогенопохідних з такою ж кількістю атомів Карбону в молекулі, як і в спирті. Таке підвищення температури кипіння спиртів пояснюється тим, що молекули спирту, як і молекули води, є асоційованими, сполучені між собою водневими зв'язками.



Електронегативний атом Оксигену однієї молекули спирту, який має вільні електронні пари, притягує атом Гідрогену гідроксилу другої молекули спирту, на якому є заряд δ^+ . Така міжмолекулярна взаємодія приводить до асоціації молекул спирту, що і є причиною високої

температури кипіння цих речовин. Під час кипіння водневі зв'язки руйнуються.

Хімічні властивості спиртів

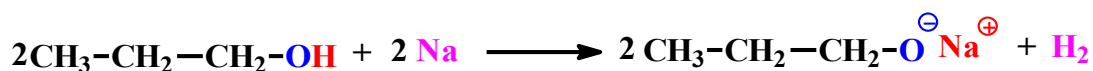
Спирти є високо реакційно здатними сполуками завдяки наявності в їх молекулах функціональної групи –ОН. Для спиртів існують реакції, які відбуваються як з участю атома Гідрогену гідроксильної групи, так із участю всієї гідроксильної групи.

Кислотні властивості.

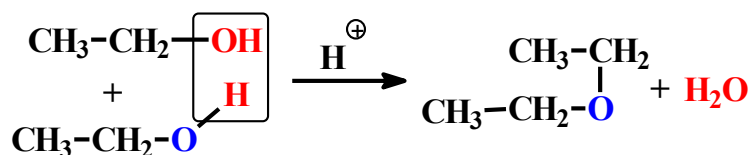
Дисоціація з утворенням *алкоголят-аніону* (алкоксид-аніону).



Утворення *алкоголятів* металів:

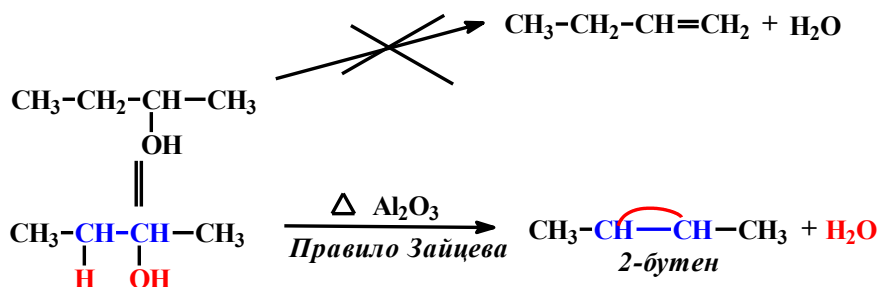


Етерифікація. В присутності кислотних каталізаторів утворюються етери. Найлегше ця реакція проходить у випадку первинних спиртів,

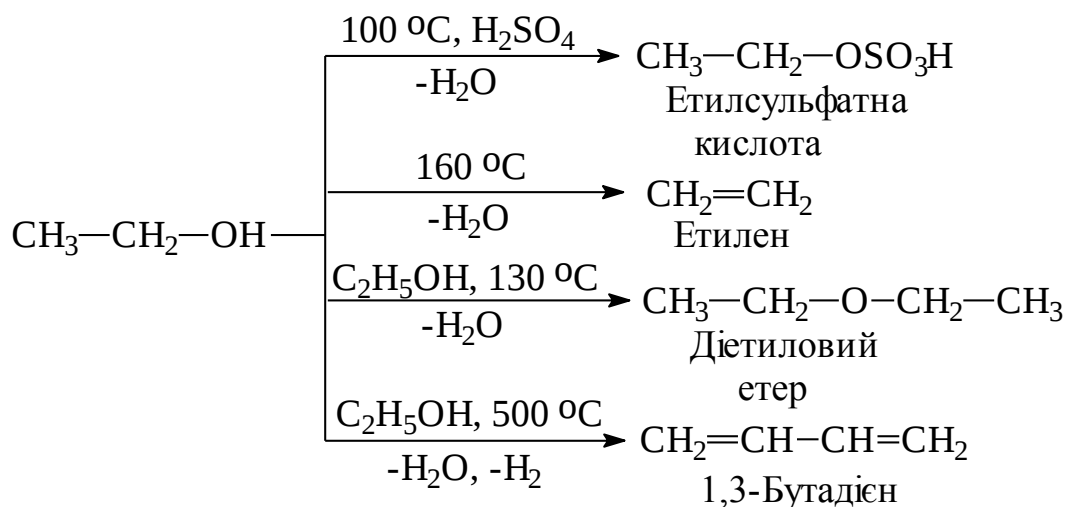


Дегідратація спиртів.

Дегідратація спиртів при наявності водовіднімаючих засобів (концентрована кислота сульфатна, кислота фосфатна, алюмінію оксид). Процес відбувається згідно правилу Зайцева (Гідроген відщеплюється від менш гідрогенізованого атому Карбону).

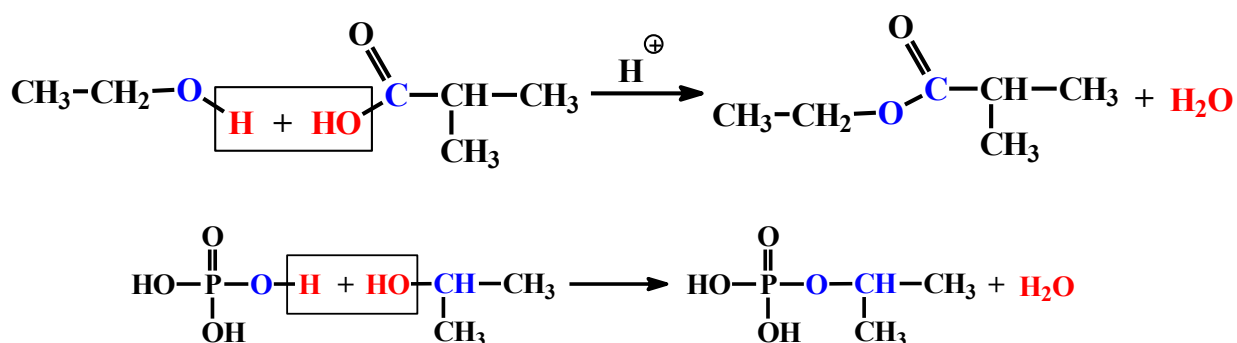


Залежно від температури, співвідношення об'ємів спирту і кислоти можуть утворюватися різні продукти:



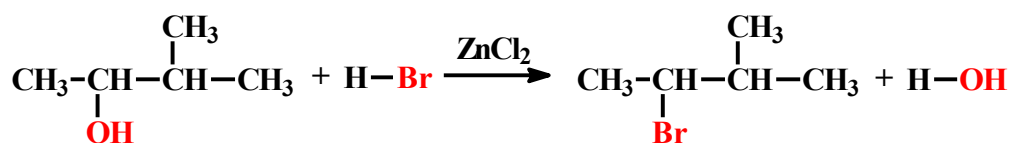
Утворення естерів органічних й мінеральних кислот.

Взаємодія спиртів з органічними та мінеральними кислотами, в результаті якої утворюються естери, називається *реакцією естерифікації*.



Реакція нуклеофільного заміщення з галогеноводневими кислотами, галогенідами фосфору, тіонілхлоридом.

Спирти легко взаємодіють з галогеноводнями, утворюючи алкілгалогеніди. В реакцію вводять сухий газоподібний галогеноводень, який пропускають крізь спирт.



Реакційна здатність спиртів до реакції заміщення ОН-групи на галоген зменшується в ряду:

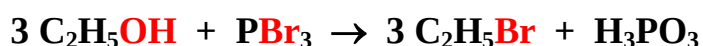
Третинний спирт > вторинний спирт > первинний спирт.

Галогеноводні в реакції із спиртами також виявляють різну активність. За активністю галогеноводні можна розмістити в такий ряд:



Флуороводень неактивний в даній реакції, оскільки являється кислотою середньої сили і йому характерні сильні водневі зв'язки.

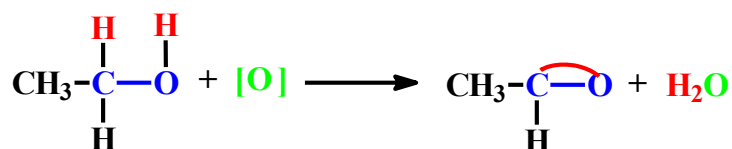
При дії галоїдних сполук Фосфору й Сульфору на спирти легко заміщується гідроксильна група на галоген:



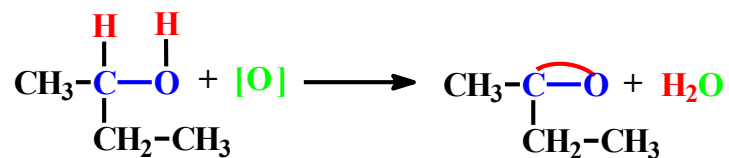
Окиснення спиртів.

Спирти при 300-500°C і наявності мідних та інших каталізаторів окиснюються киснем повітря. Такі окисники як KMnO_4 , хромова суміш окиснюють спирти вже при кімнатній температурі. Залежно від того, який це спирт – первинний, вторинний чи третинний – при окисненні утворюються різні продукти.

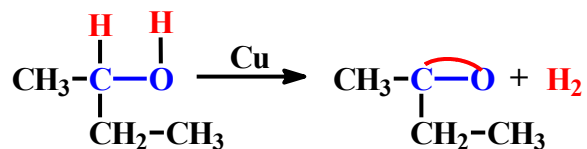
Первинні спирти при окисненні утворюють альдегіди з такою ж кількістю атомів Карбону, як і в молекулі вихідного спирту.



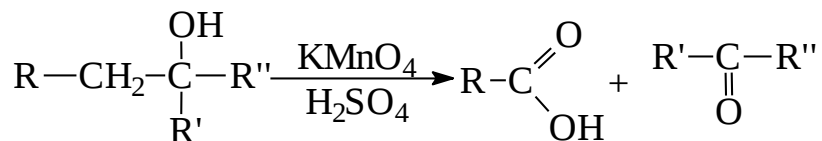
Вторинні спирти при окисненні перетворюються на кетони.



Спирти можна також окиснити тонко подрібненою міддю, нагрітою до 300°C. В цих умовах від молекули спирту відщеплюється два атоми Гідрогену. Таке перетворення спиртів називають *дегідрогенізацією*.



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

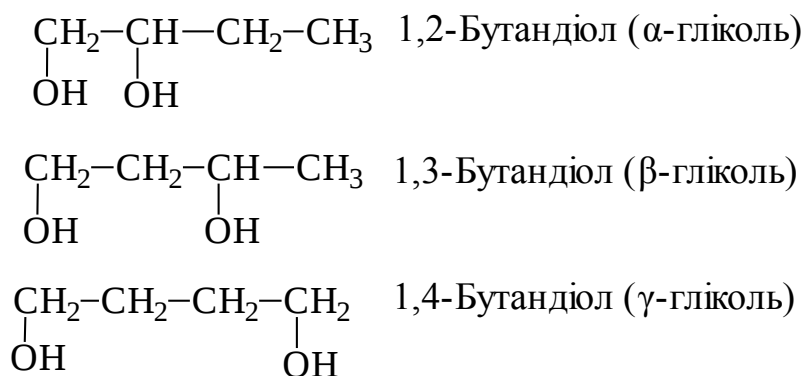


Особливості добування і властивостей гліколей

Спирти, молекули яких містять дві гідроксильні групи, називають *двоатомними* або *гліколями*. Загальна формула двоатомних спиртів $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

Першим і найважливішим представником двоатомних спиртів є етиленгліколь $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Залежно від взаємного положення гідроксильних груп розрізняють α -, β -, γ -, δ - і т.д. гліколі. Наприклад:

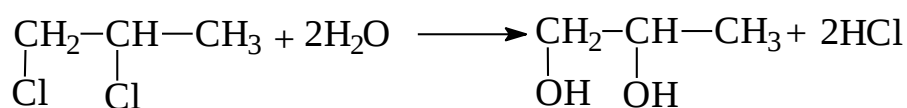


За номенклатурою IUPAC назву гліколів утворюють з назви насиченого вуглеводню, до якої додають суфікс “*діол*”, вказуючи номери атомів Карбону, біля яких знаходяться гідроксильні групи.

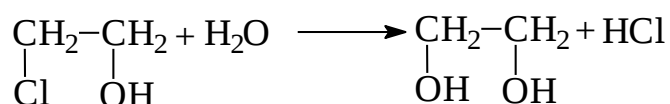
Ізомерія двоатомних спиртів залежить від будови карбонового ланцюга і від положення гідроксильних груп в молекулі спирту.

Добування.

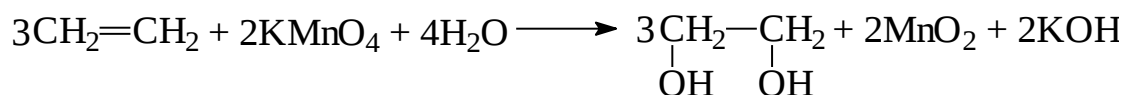
1. Гідроліз дигалогенопохідних.



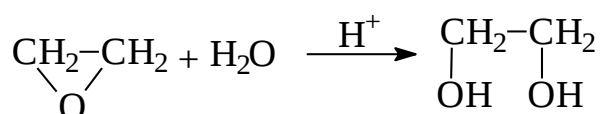
2. Гідроліз галогеноспиртів.



3. *Окиснення* етиленових вуглеводнів калій перманганатом (реакція Вагнера).

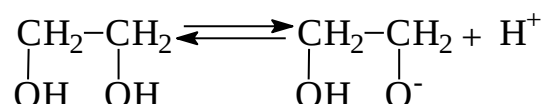


4. *Гідратація* α -оксидів.



Особливості хімічних властивостей гліколів.

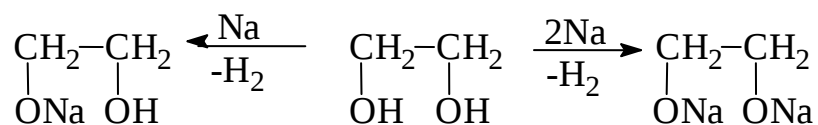
Хімічні властивості гліколів аналогічні властивостям одноатомних спиртів і визначаються наявністю в їх молекулах двох гідроксильних груп. В реакціях можуть брати участь одна або дві гідроксильні групи. Однак, внаслідок взаємного впливу однієї гідроксильної групи на другу, кислотно-основні властивості гліколів дещо відмінні від аналогічних властивостей одноатомних спиртів. У зв'язку з тим, що гідроксил має негативний індуктивний ефект одна гідроксильна група відтягує електронну густину від другої.



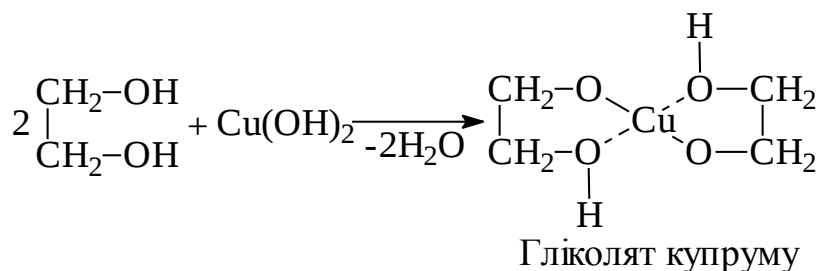
В результаті такого впливу, кислотні властивості двоатомних спиртів, порівняно з одноатомними, підвищуються. Тому гліколі, на відміну від одноатомних спиртів, легко вступають в реакцію не тільки з лужними металами, але й з лугами і навіть з гідроксидами важких металів.

1. Утворення *гліколятів*.

З лужними металами, лугами гліколі утворюють повні та неповні алкоголяти (гліколяти).

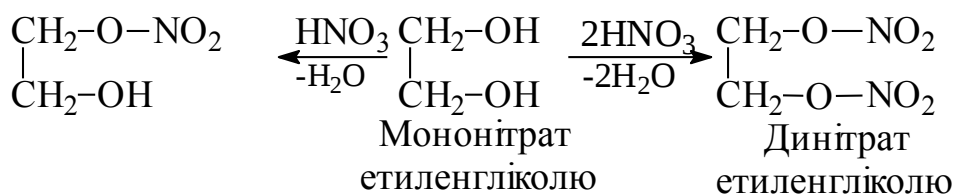
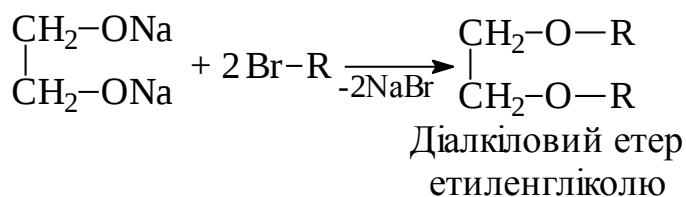
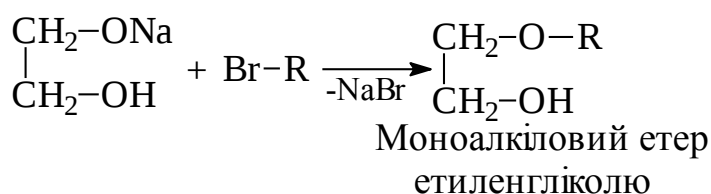


З гідроксидами деяких важких металів гліколі утворюють комплексні гліколяти. При цьому нерозчинний у воді $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в гліколі легко розчиняється.

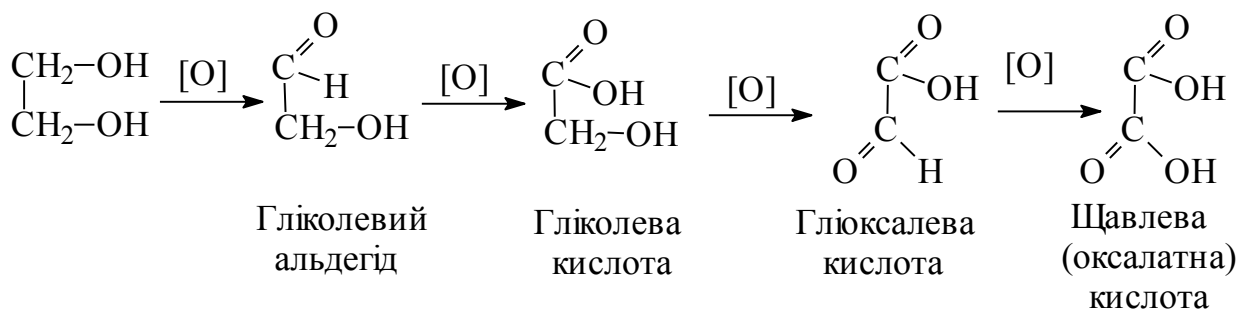


Купрум у цьому комплексі утворює з атомами Оксигену два ковалентні зв'язки і два координаційні. Реакція є якісною на багатоатомні спирти.

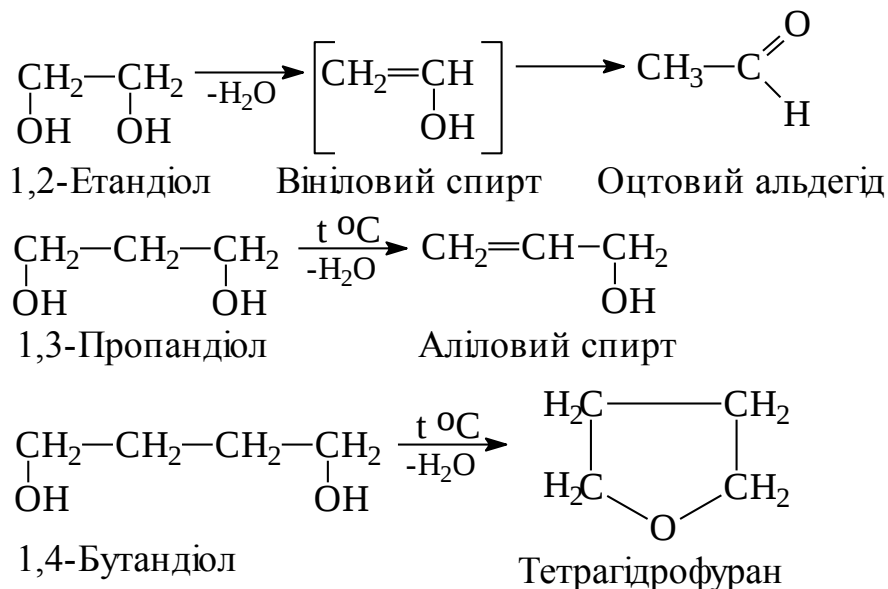
2. Гліколі можуть утворювати *повні та неповні етери та естери*.



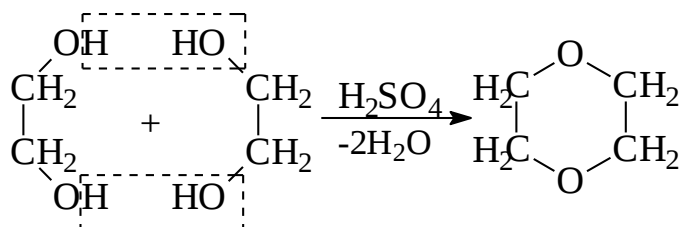
2. *Окиснення* гліколів відбувається ступінчасто з участю однієї або двох гідроксильних груп одночасно з утворенням таких продуктів:



4. *Дегідратація* двоатомних спиртів. При дегідратації α -, β -, γ -гліколі, залежно від умов реакції, по-різному відщеплюють воду. Відщеплення води від гліколів може відбуватися *внутрішньо-* і *міжмолекулярно*.

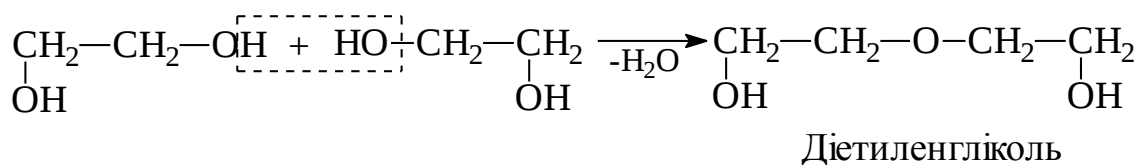


У 1906р. О.Є.Фаворський, переганяючи етиленгліколь з сульфатною кислотою, добув циклічний етер – 1,4-діоксан.



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

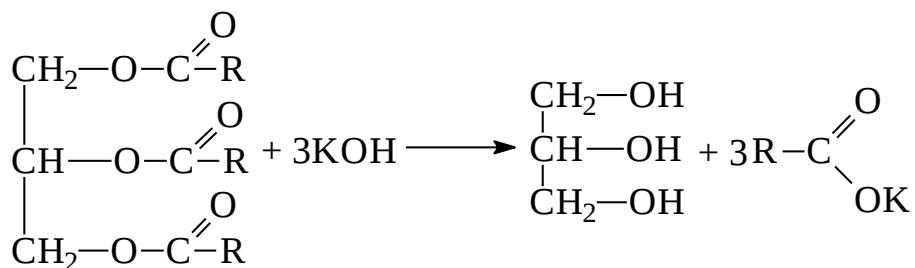
При міжмолекулярному відщепленні води від гліколів можуть утворюватися гідроксиетери (спиртоетери).



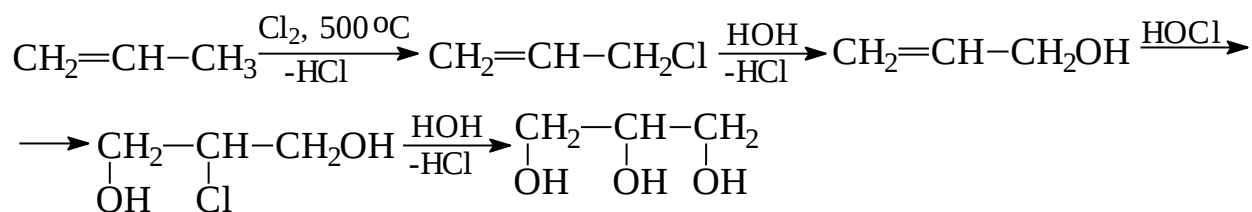
Особливості добування і властивостей гліцеролу

Гліцерол – гігроскопічна, в'язка рідина, добре розчинна у воді, солодка на смак. Гліцерол входить до складу омилюваних ліпідів. Використовується в медицині: для пом'якшення шкіри рук і виготовлення мазей, у шкіряному виробництві та текстильній промисловості.

1. *Гліцерол* добувають лужним гідролізом (омиленням) жирів.



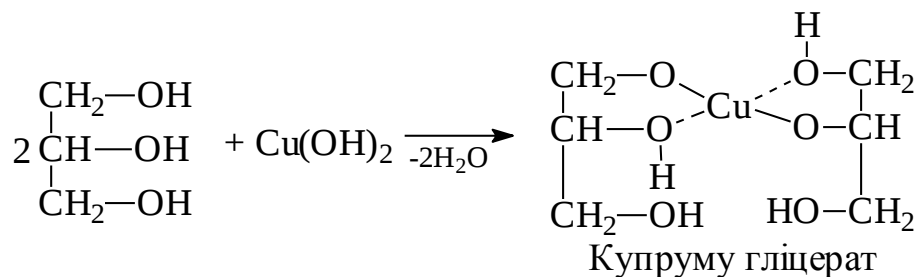
2. Синтетичний метод добування гліцеролу з пропілену включає декілька стадій:



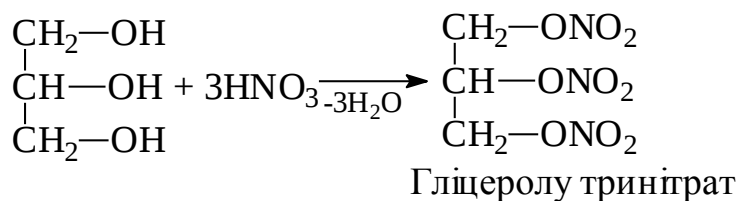
Хімічні властивості гліцеролу

1. Утворення *гліцератів*.

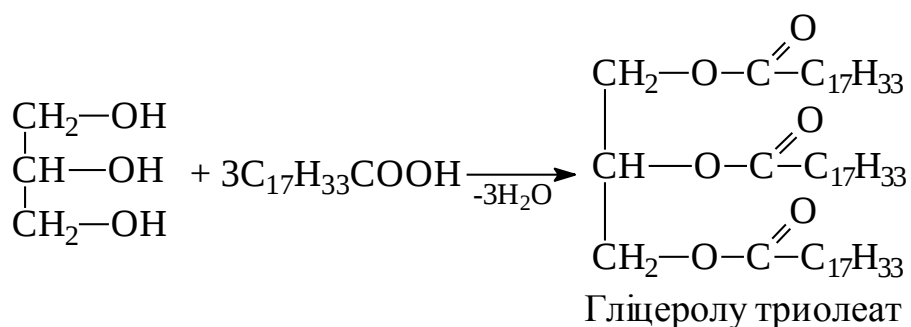
Завдяки взаємному впливу гідроксильних груп кислотні властивості гліцеролу сильніші, ніж у одноатомних спиртів. Ступінь дисоціації гліцеролу приблизно в 10 разів більший, ніж метанолу. Внаслідок цього гліцерол легко утворює гліцерати (алкоголяти) не тільки з лужними металами, а й з кальцій, барій, ферум та купрум (II) гідроксидами. При цьому, нерозчинні у воді гідроксиди, наприклад, купрум (II) гідроксид, розчиняються. Розчинення $\text{Cu}(\text{OH})_2$ відбувається з утворенням комплексної сполуки (гліцерату купруму) характерного синього кольору.



2. Утворення *естерів*. Органічні та мінеральні кислоти утворюють з гліцеролом естери. Залежно від кількості введеної в реакцію кислоти, утворюються повні або неповні естери. Наприклад, при достатній кількості HNO_3 утворюється повний естер нітратної кислоти – тринітрат гліцеролу:

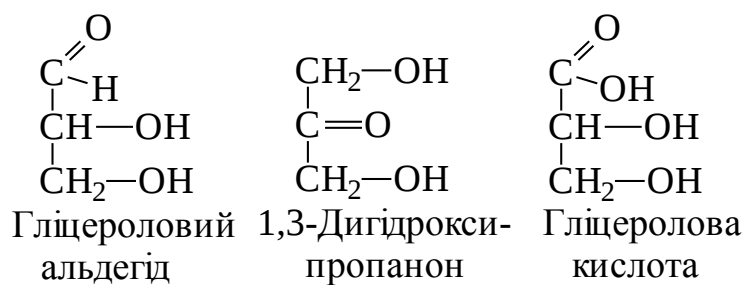


Гліцеролу тринітрат – отруйний, але 1%-ний розчин його, відомий під назвою «нітрогліцерин» використовують у медицині для лікування стенокардії. *Гліцеролу тринітрат* використовують як вибухову речовину для виготовлення динаміту.



Гліцерол може утворювати повні і неповні естери з органічними кислотами. Взаємодія гліцеролу з вищими карбоновими кислотами приводить до утворення естерів, які називаються *жирами*.

3. *Окиснення* гліцеролу. Гліцерол, як і інші спирти, легко окиснюється. Окисненню можуть піддаватися одна, дві або три гідроксильні групи. Склад продуктів окиснення залежить від природи окисника. При окисненні гліцеролу можна добути такі речовини.



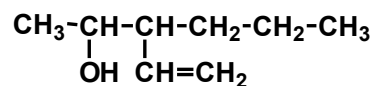
Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань
для домашньої самопідготовки (тема № 7)

1. Скільки ізомерів має пропанол-1:

- а) жодного;
- б) один;
- в) два;
- г) три;
- д) п'ять.

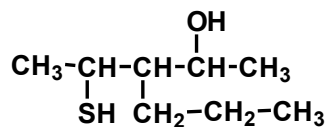
2. Дати назву за номенклатурою IUPAC сполуки:

- а) 3-етилгексан-2-ол;
- б) 3-пропілпент-4-ен-1-ол;
- в) 3-вінілгексан-2-ол;
- г) 3-пропілпент-1-ен-4-ол;
- д) 3-пропілпент-4-ен-2-ол.



3. Дати назву за номенклатурою IUPAC сполуки:

- а) 3-пропіл-4-тіопентан-2-ол;
- б) 3-пропіл-4-гідроксипентан-2-тіол;
- в) 3-(α -гідроксиетил)гексан-2-тіол;
- г) 3-(α -тіоетил)гексан-2-ол;
- д) 3-етил-3-тіогексан-2-ол.



4. Триатомними спиртами являються:

- а) спирти, які містять три атоми Карбону;
- б) спирти, які містять три атоми Оксигену;
- в) спирти, які містять три атоми Гідрогену;
- г) спирти, які містять три гідроксильні групи;
- д) спирти, які містять три метиленові групи.

5. Назва спирту $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & & | & & | & & | & & | \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$ наступна:

- а) етиленгліколь;
- б) гліцерол;
- в) ксиліт;
- г) сорбіт;
- д) пентан-5-ол.

6. При окисненні первинних спиртів купрум (II) оксидом утворюється:

- а) вуглеводні;
- б) альдегіди;
- в) кетони;
- г) органічні перекиси;
- д) карбонові кислоти.

7. Гліцерол отримують шляхом:

- а) циклізації пропілброміду;
- б) ацидолізу гліцерилхлориду;
- в) відновлення гліцеролсульфо кислоти;
- г) гідролізу жиру;

8. При окисненні вторинних спиртів купрум (II) оксидом утворюється:

- а) вуглеводні;
- б) альдегіди;
- в) кетони;
- г) органічні перекиси;
- д) карбонові кислоти.

9. Одноатомні спирти. Гомологічний ряд. Загальна формула. Класифікація. Ізомерія. Поняття про первинні, вторинні та третинні спирти. Номенклатура.

10. Способи добування спиртів: гідроліз галогеналканів.

11. Способи добування спиртів: гідратація ненасичених сполук.

12. Способи добування спиртів: гідрогенізація карбонільних сполук, магнійорганічний синтез Грін'єра.

13. Фізичні властивості спиртів. Водневий зв'язок, його вплив на температуру кипіння спиртів.

14. Хімічні властивості спиртів. Кислотні властивості. Етерифікація.

15. Хімічні властивості спиртів. Утворення естерів органічних й мінеральних кислот.

16. Хімічні властивості спиртів. Реакція нуклеофільного заміщення з галогеноводневими кислотами, галогенідами фосфору, тіонілхлоридом.

17. Хімічні властивості спиртів. Дегідратація спиртів.

18. Хімічні властивості спиртів. Окиснення спиртів.

19. Багатоатомні спирти. Класифікація, ізомерія та номенклатура.

20. Двоатомні спирти (гліколи). Добування.

21. Двоатомні спирти (гліколи). Особливості хімічних властивостей.

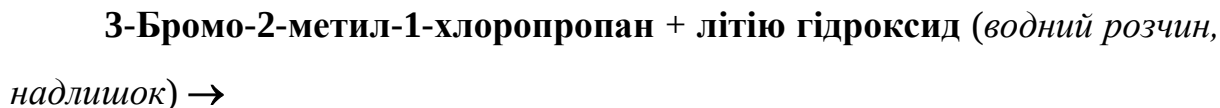
22. Гліцерол. Добування.

23. Гліцерол. Хімічні властивості.

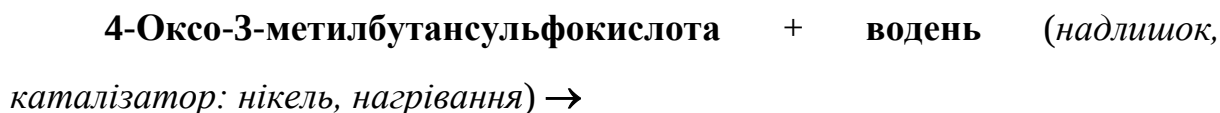
24. Продовжити рівняння реакції:



25. Продовжити рівняння реакції:



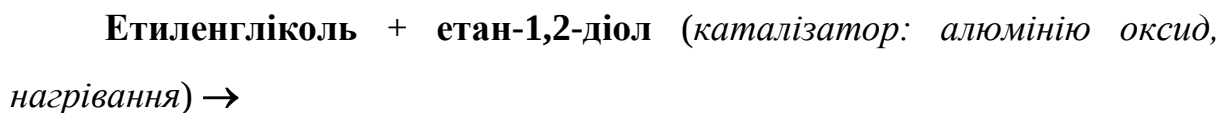
26. Продовжити рівняння реакції:



27. Продовжити рівняння реакції:



28. Продовжити рівняння реакції:



29. Продовжити рівняння реакції:



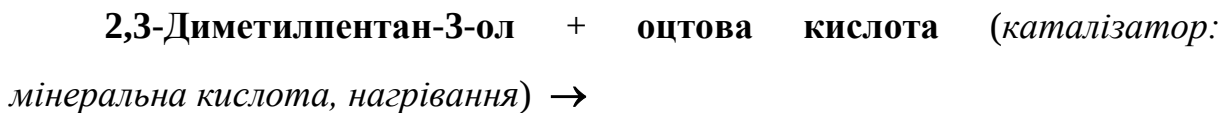
30. Продовжити рівняння реакції:



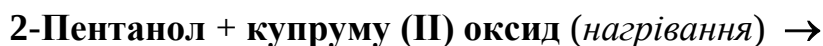
31. Продовжити рівняння реакції:



32. Продовжити рівняння реакції:



33. Продовжити рівняння реакції:

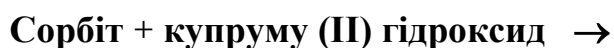


34. Написати рівняння міжмолекулярної дегідратації **3-метилбутан-2-олу**.

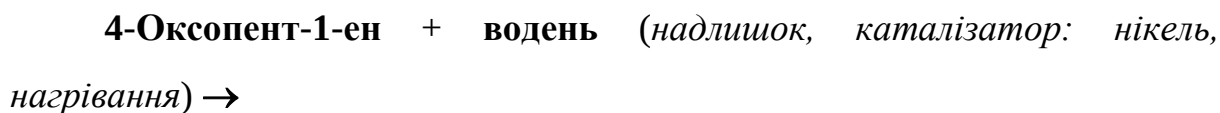
35. Продовжити рівняння реакції:



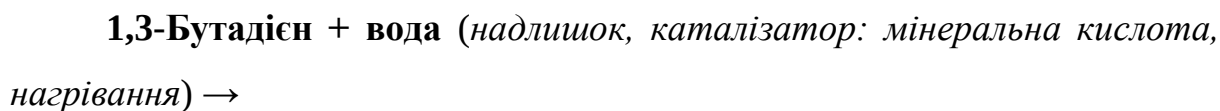
36. Продовжити рівняння реакції:



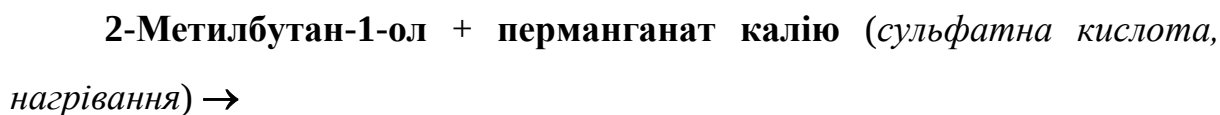
37. Продовжити рівняння реакції:



38. Продовжити рівняння реакції:



39. Продовжити рівняння реакції:



40. Продовжити рівняння реакції:



41. Продовжити рівняння реакції:



42. Написати рівняння внутрішньомолекулярної дегідратації

3-метилбутан-2-олу.

43. Написати рівняння міжмолекулярної дегідратації **3-метилбутан-2-олу.**

44. Продовжити рівняння реакції:



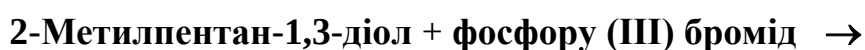
45. Написати рівняння внутрішньомолекулярної дегідратації

3-метил-1,4-бутандіолу.

46. Продовжити рівняння реакції:



47. Продовжити рівняння реакції:



АЛЬДЕГІДИ ТА КЕТОНИ

План лекції.

1. Гомологічні ряди насичених альдегідів та кетонів. Ізомерія та номенклатура.
2. Добування альдегідів та кетонів: окисненням та дегідруванням спиртів, озонолізом олефінів, піролізом солей карбонових кислот, гідратацією ацетилену та його гомологів (М.Г.Кучеров). Оксосинтез.
3. Фізичні властивості карбонільних сполук. Будова та характеристика карбонільної групи.
4. Хімічні властивості. Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи води, спиртів, синільної кислоти, гідросульфїту натрію, реактиву Грін'єра. Реакції приєднання-відщеплення (взаємодія з аміаком і похідними амінів - гідроксиламіном, гіdraзином, фенілгіdraзином). Реакції заміщення (атомів кисню і α -гідрогенних атомів на галоген). Альдольна та кротонова конденсації. Окиснення та відновлення альдегідів і кетонів. Реакції Каніццаро та Тищенко.
5. Окремі представники та їх застосування.

Альдегіди та кетони – це органічні сполуки, молекули яких містять карбонільну групу >C=O (оксогрупу). Тому ці сполуки називають карбонільними або оксосполуками.

В молекулах альдегідів атом Карбону карбонільної групи утворює зв'язок з атомом Гідрогену та карбоновим радикалом. В молекулі найпростішого альдегіду, мурашиного, карбонільний атом Карбону сполучений з двома атомами Гідрогену.

Загальна формула альдегідів: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{H} \end{array}$ де R – атом Гідрогену або карбоновий радикал.

В кетонах атом Карбону карбонільної групи сполучений з двома вуглеводневими залишками, які можуть бути як однаковими, так і різними.

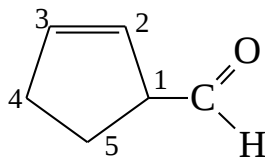
Загальна формула кетонів:
$$\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$$

Номенклатура

За номенклатурою IUPAC назву карбонільної сполуки утворюють за наступною схемою:

- визначають головний карбоновий ланцюг чи родоначальну структуру;
- проводять нумерацію таким чином, щоб карбонільний атом Карбону отримав якомога менший номер;
- в алфавітному порядку перераховують замісники, молодші функціональні групи, кратні зв'язки, вказуючи їх положення та кількість;
- використовують корінь назви алкану, що містить таку ж кількість атомів Карбону, як і основний ланцюг карбонільної сполуки (враховуючи і атом Карбону карбонільної групи). В назвах кетонів перед коренем вказують номер карбонільного атома Карбону;
- додають суфікс **-аль** для альдегідів або **-он** для кетонів.

У випадках, коли альдегідна група безпосередньо сполучена з циклічною структурою, до назви останньої додають **–карбальдегід**, наприклад:



2-Циклопентен-1-карбальдегід

Крім номенклатури IUPAC для альдегідів також часто використовують історичні назви, що відповідають назвам кислот, до яких вони окиснюються (наприклад, оцтовий альдегід). Назви кетонів будують за раціональною номенклатурою, називаючи вуглеводневі залишки і додаючи **–кетон** (етилметилкетон).

Гомологічний ряд і номенклатура альдегідів

Формула	Назва за номенклатурою	
	Історична	IUPAC
$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Мурашиний альдегід (формальдегід)	Метаналь
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Оцтовий альдегід (ацетальдегід)	Етаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Пропіоновий альдегід	Пропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Масляний альдегід	Бутаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Ізомасляний альдегід	2-Метилпропаналь
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Валеріановий альдегід	Пентаналь
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Ізовалеріановий альдегід	3-Метилбутаналь
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Акриловий альдегід	Пропеналь
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	Кротоновий альдегід	2-Бутеналь

Гомологічний ряд і номенклатура кетонів

Формула	Назва за номенклатурою	
	Раціональна	IUPAC
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	Диметилкетон	Пропанон
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Етилметилкетон	Бутанон
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Метилпропілкетон	2-Пентанон
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Діетилкетон	3-Пентанон
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Метилізопропілкетон	3-Метил-2-бутанон

Ізомерія

Ізомерія альдегідів пов'язана з будовою карбонового ланцюга. В гомологічному ряду цих сполук ізомерія починає проявлятися з четвертого члена ряду, для якого існує два ізомери: масляний та ізомасляний альдегіди.

Для кетонів характерними є два види ізомерії:

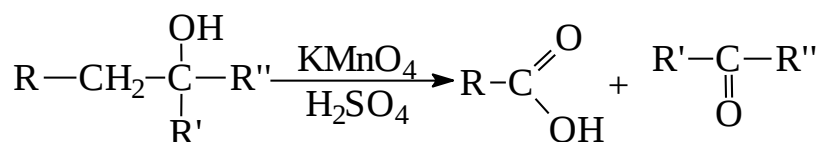
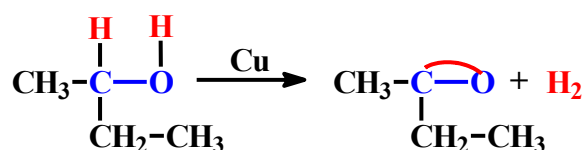
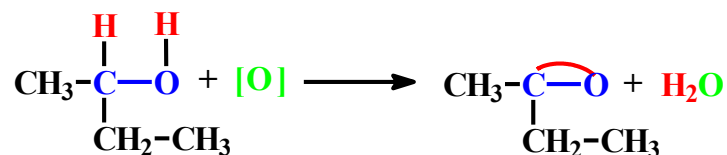
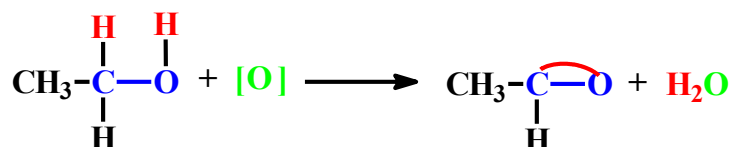
- ізомерія, пов'язана з будовою вуглеводневих радикалів;
- ізомерія, що стосується положення карбонільної групи.

Явище ізомерії починає проявлятися починаючи з кетону, що має в своєму складі п'ять атомів Карбону. Серед ізомерів цього кетону: 2-пентанон і 3-метил-2-бутанон — ізомери, які відрізняються будовою карбонових радикалів; 2-пентанон і 3-пентанон — ізомери з різним положенням карбонільної групи.

Для оксосполук характерною є також міжкласова ізомерія. Наприклад, склад молекул пропаналу і пропанону відповідає одній і тій самій формулі C_3H_6O , однак їх будова різна. Отже, ці сполуки є ізомерами.

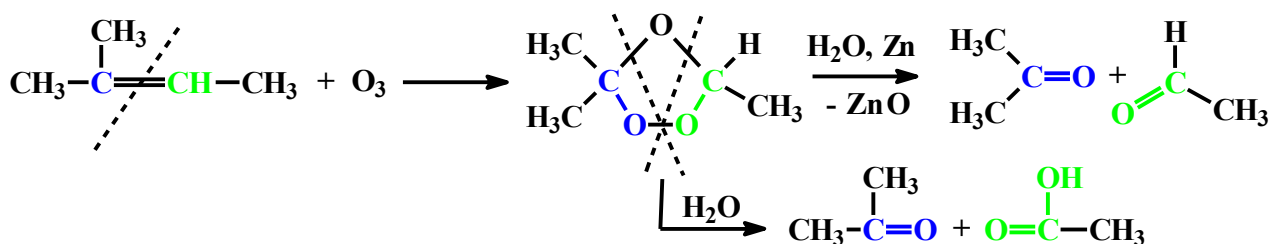
Добування альдегідів та кетонів

Окиснення первинних, вторинних й третинних спиртів:



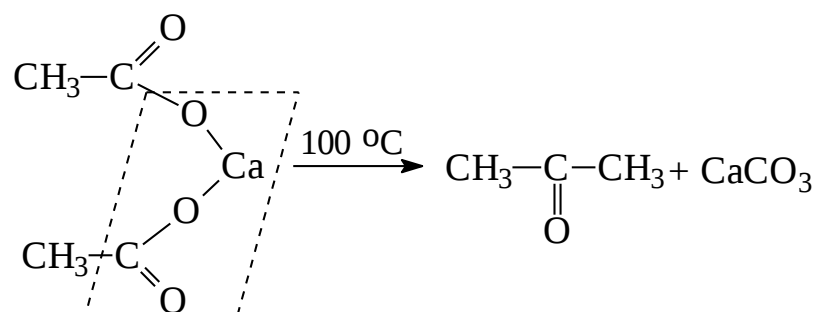
Добування альдегідів та кетонів: озонолізом олефінів.

Озоноліз олефінів в умовах відновного гідролізу (в присутності цинку чи магнію) приводить до розриву молекули олефіну по місцю кратного зв'язку з утворенням суміші карбонільних сполук.

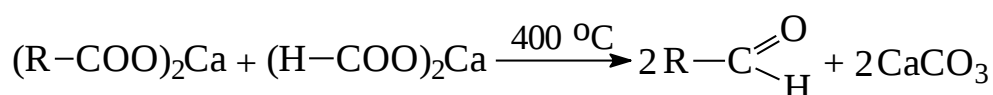


Добування альдегідів та кетонів: піролізом солей карбонових кислот.

При нагріванні кальцієвих, барієвих чи торієвих солей карбонових кислот утворюються кетони. Наприклад, під час піролізу кальцій ацетату утворюється ацетон:

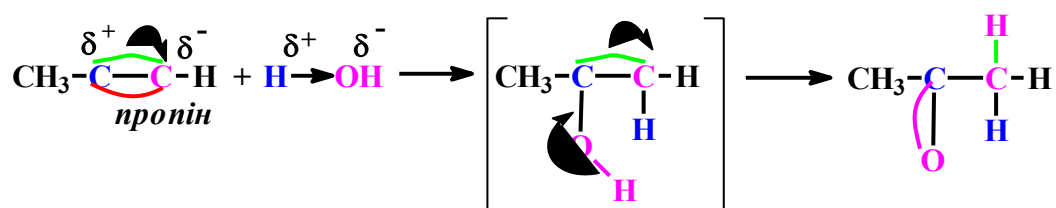


Піролізом суміші солей мурашиної і будь-якої іншої карбонової кислоти добувають відповідні альдегіди:



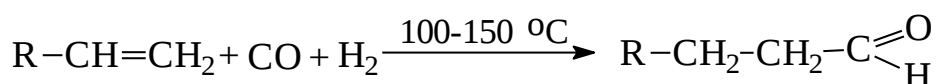
Добування альдегідів та кетонів: гідратацією ацетилену та його гомологів (М.Г.Кучеров).

Реакція Кучерова – це приєднання води до потрійного зв'язку (за правилом Марковнікова) з наступним перегрупуванням результуючого енолу у відповідну карбонільну сполуку.



Оксосинтез.

При нагріванні і наявності каталізатора алкени приєднують карбон (II) оксид і водень, в результаті чого утворюються альдегіди.



Фізичні властивості карбонільних сполук

Метаналь (мурашиний альдегід) – газоподібна речовина. Альдегіди з $C_2 - C_{15}$ — безбарвні рідини, вищі альдегіди – тверді речовини.

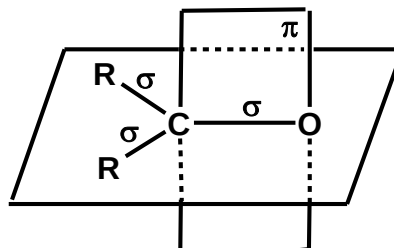
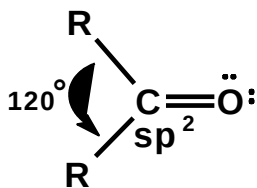
Ацетон і нижчі кетони (до C_{15}) — рідини, вищі кетони – тверді сполуки. Альдегіди і кетони киплять при значно нижчій температурі, ніж спирти з такою ж самою кількістю атомів Карбону. Це свідчить про те, що їх молекули, на відміну від спиртів, не є асоційованими.

Мурашиний і оцтовий альдегіди, а також кетони з невеликою молекулярною масою, розчинні у воді. При збільшенні молекулярної маси розчинність цих речовин у воді зменшується. Всі альдегіди і кетони добре розчиняються в органічних розчинниках (спиртах, етерах).

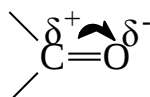
Вважають, що карбонільна група – осмофор, тобто носій запаху. Мурашиний альдегід має досить різкий запах, інші нижчі альдегіди мають задушливий запах, який при сильному розведенні стає приємним і нагадує запах овочів і фруктів. Кетони пахнуть досить приємно.

Будова та характеристика карбонільної групи.

У карбонільній групі $>C=O$ між атомом Карбону і атомом Оксигену існує подвійний зв'язок, який подібно до етиленового зв'язку $C=C$ також розглядають як поєднання σ - і π -зв'язків. Карбонільний атом Карбону перебуває в стані sp^2 -гібридизації. В карбонільній групі σ -зв'язок утворюється sp^2 -гібридизованою орбіталлю атома Карбону і $2p_x$ -атомною орбіталлю атома Оксигену. Негібридизований p_z -електрон атома Карбону і p_z -електрон атома Оксигену, перекриваючись, утворюють π -зв'язок.

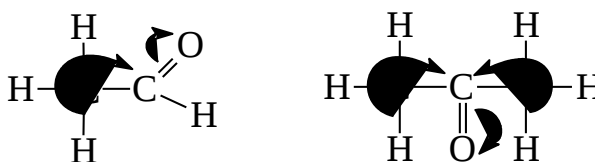


Подвійний зв'язок в карбонільній групі утворений атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. Тому електрони π -зв'язку зміщуються до більш електронегативного атома Оксигену, внаслідок чого електронна густина на ньому збільшується, а на атомі Карбону зменшується:



Отже, карбонільна група є полярною, що зумовлює високу реакційну здатність альдегідів і кетонів.

Під впливом $-I$ - та $-M$ -ефектів карбонільної групи зменшується електронна густина на сусідньому, сполученому з нею α -атомі Карбону. Тому атоми Гідрогену, що знаходяться біля такого атома Карбону (α -атоми Гідрогену), набувають підвищеної активності. Крім цього, підвищення активності α -атомів Гідрогену викликане також взаємодією σ -орбіталей α -СН-зв'язків з π -орбіталями подвійного зв'язку, яку називають σ, π -спряженням, або гіперкон'югацією:



Підвищена активність α -атомів Гідрогену у молекулах альдегідів і кетонів проявляється в їх порівняно легкій протонізації, у здатності брати участь у реакціях конденсації і заміщення.

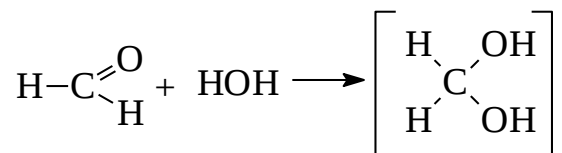
Хімічні властивості

Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи води.

Вода є слабким нуклеофілом, тому реакція гідратації є зворотною і характерна лише для найбільш реакційноздатних карбонільних сполук.

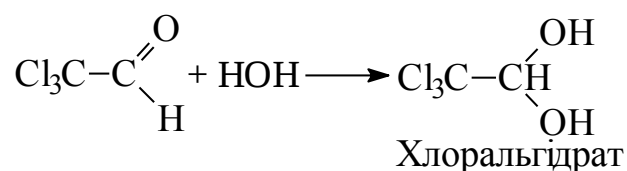
Ступінь гідратації карбонільної сполуки залежить від її будови.

Мурашиний альдегід легко приєднує воду при кімнатній температурі, утворюючи гідрат.



Гідратна форма мурашиного альдегіду існує тільки в розчині.

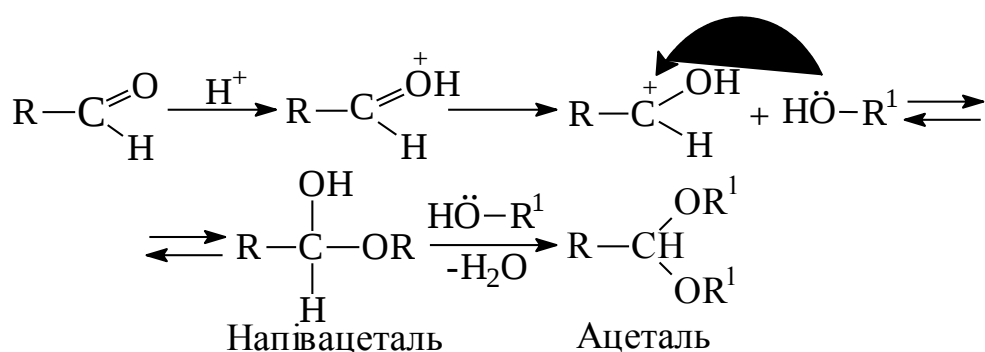
Набагато активніше, порівняно з мурашиним альдегідом, приєднує воду трихлороцтовий альдегід, який з водою реагує екзотермічно, утворюючи кристалічну сполуку — хлоральгідрат:



Ацетон та інші кетони практично не гідратуються.

Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи спиртів.

Альдегіди під час слабкого нагрівання і при наявності кислотного каталізатора взаємодіють зі спиртами, утворюючи ацеталі. Проміжним продуктом реакції є напівацеталі.

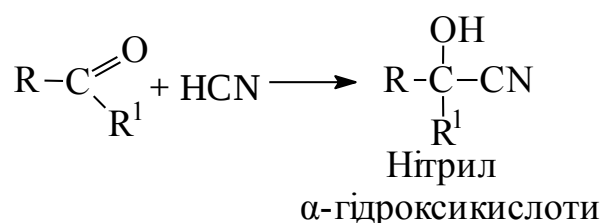


Ацеталі – рідини з приємним етерним запахом, при нагріванні з розбавленими кислотами гідролізують і перетворюються на вихідні альдегіди і спирти.

Ацеталі кетонів (*кеталі*) прямою взаємодією з спиртами добути не вдається.

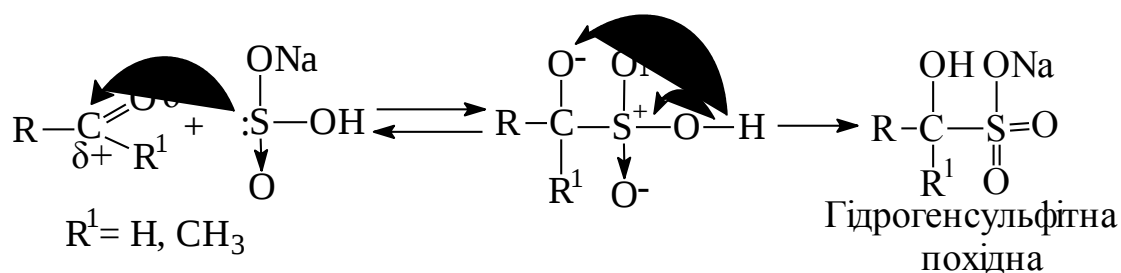
Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи синільної кислоти.

Альдегіди і кетони при наявності основних каталізаторів (наприклад, **NaOH**) приєднують ціанідну кислоту і утворюють оксинітрили (ціангідрини).



Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи гідросульфиту натрію.

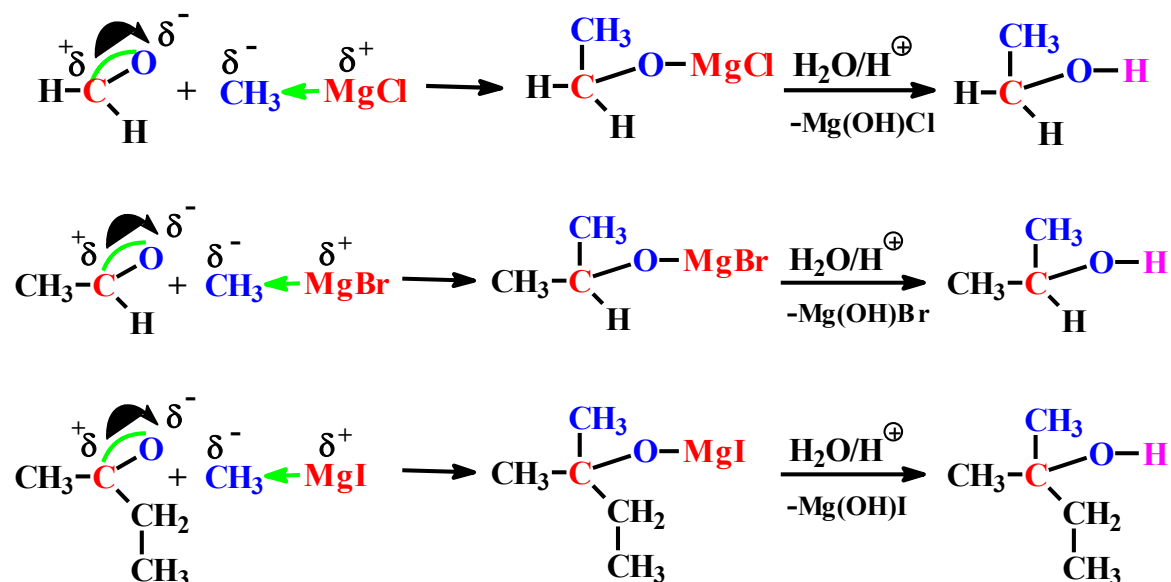
Альдегіди реагують з концентрованим розчином натрій гідрогенсульфіту і утворюють кристалічні гідрогенсульфітні сполуки, важкорозчинні у воді. Нуклеофільним центром в молекулі гідрогенсульфіту виступає атом Сульфуру, який має вільну пару електронів. З кетонів у цю реакцію вступають лише ті, що мають метильну групу, безпосередньо сполучену з карбонільною групою.



Реакція з натрій гідрогенсульфітом є якісною на карбонільну групу, використовується також для виділення та кількісного визначення карбонільних сполук.

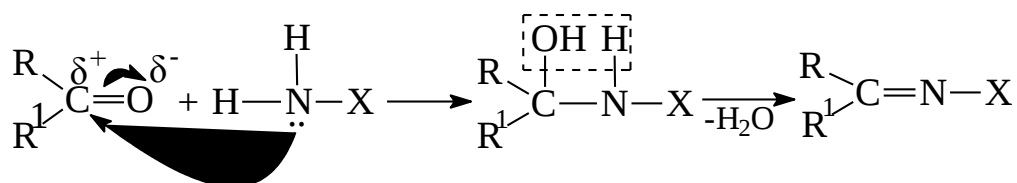
Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи реактиву Гріньяра.

Реакції спиртів з реактивами Гріньяра після гідролізу приводять до утворення первинних, вторинних чи третинних спиртів.



Реакції приєднання-відщеплення (взаємодія з аміаком і похідними амінів – гідроксил аміном, гіdraзином, фенілгіdraзином).

Велике значення мають реакції взаємодії карбонільних сполук з амоніаком та його похідними – гідроксиламіном, гіdraзином, арилгіdraзином, амінами. Внаслідок цих реакцій утворюються кристалічні речовини з характерними для кожної карбонільної сполуки температурами плавлення. Їх використовують для ідентифікації альдегідів і кетонів. В усіх цих випадках взаємодія відбувається через стадію приєднання похідної амоніаку до атома Карбону карбонільної групи з подальшим відщепленням води і утворенням кінцевого продукту реакції.

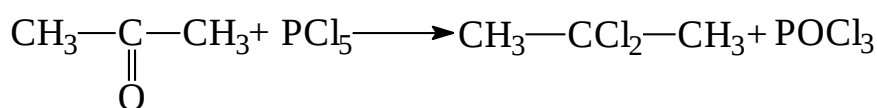
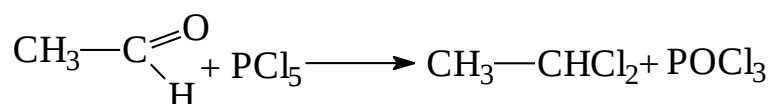


$\text{X} = \text{OH}$ (гідроксиламін), NH_2 (гіdraзин), NHAr (арилгіdraзин), R (амін).

Реакції заміщення атомів Оксигену на галоген.

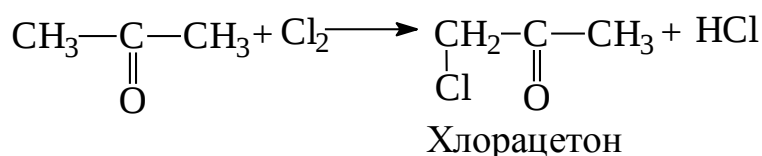
При взаємодії альдегідів і кетонів з PCl_5 , PBr_5 , PCl_3 , PBr_3 , SOCl_2 відбувається заміщення карбонільного Оксигену в їх молекулах на атоми Галогену. В результаті утворюються гемінальні дигалогеналкани.

Наприклад:

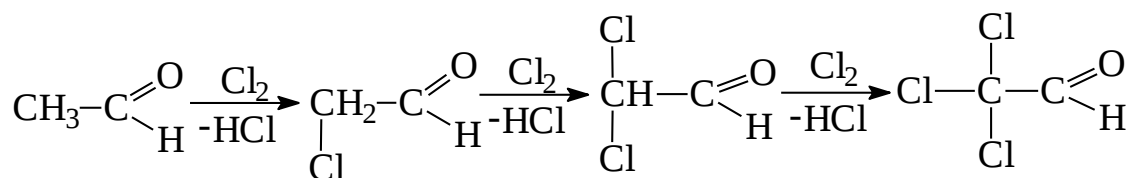


Реакції заміщення α -гідрогенних атомів на галоген.

Карбонільна група, як уже зазначалося, сприяє підвищенню рухливості α - атомів Гідрогену. Так, альдегіди і кетони енергійно реагують з галогенами з утворенням α -галогензаміщених карбонільних сполук, наприклад:

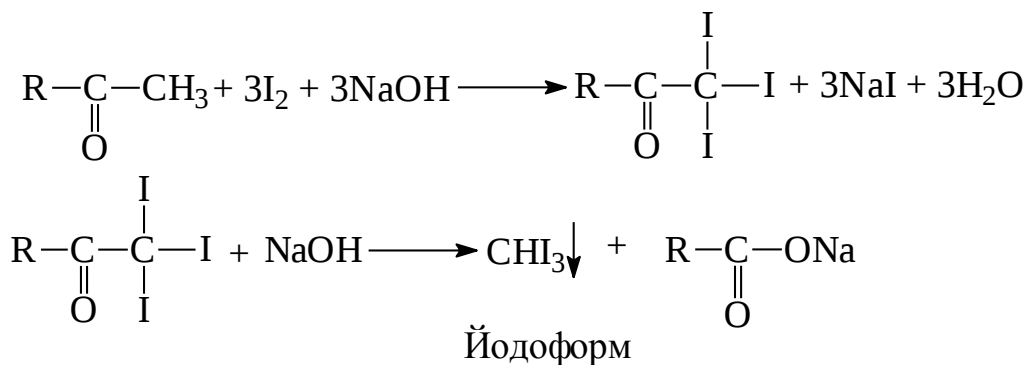


При наявності надлишку галогену будуть послідовно заміщуватися всі α - атоми Гідрогену:



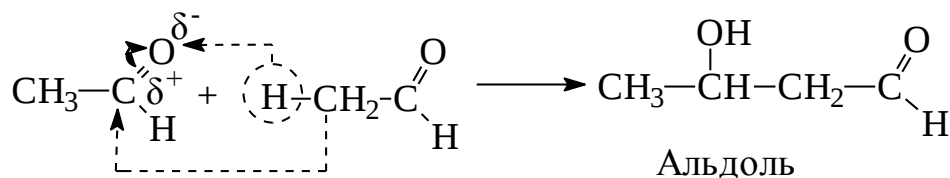
У випадку галогенування в лужному середовищі альдегідів чи кетонів, що містять метильну групу, сполучену з карбонільною, відбувається галоформне розщеплення утворених тригалогензаміщених карбонільних сполук на сіль карбонової кислоти та галоформ:

Реакція утворення йодоформу («йодоформна проба») використовується для якісного виявлення карбонільних сполук, що містять активовану метильну групу.



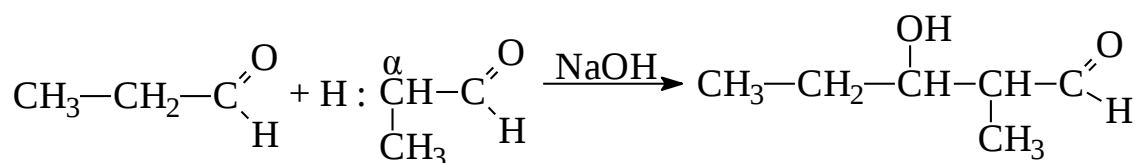
Альдольна конденсація.

Конденсацію двох молекул альдегідів або кетонів, внаслідок якої утворюються альдегідо- або кетоноспирти, називають альдольною конденсацією. Назва “альдоль” походить від назви одного з продуктів такої конденсації – альдегідоспиртів (“аль” – за номенклатурою IUPAC – суфікс для альдегідів, “ол” – суфікс для спиртів). Сполучення (конденсація) двох молекул альдегідів або кетонів відбувається за рахунок розриву π -зв'язку карбонільної групи однієї молекули карбонільної сполуки і з участю α -атома Гідрогену другої такої ж молекули. Наприклад, при нагріванні оцтового альдегіду з 10%-им водним розчином **NaOH** утворюється альдоль.



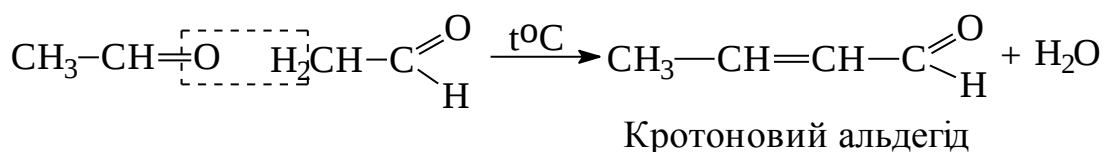
Під час конденсації інших альдегідів, наприклад, пропіонового, у реакцію вступають тільки активовані атоми Гідрогену, що знаходяться в α -положенні відносно карбонільної групи.

Альдольна конденсація кетонів відбувається в більш жорстких умовах – при нагріванні кетонів з розчином **Ba(OH)₂**.



Кротонова конденсація.

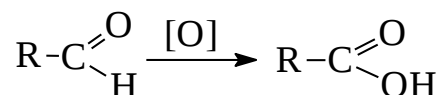
Якщо конденсацію альдегідів і кетонів при каталітичній дії основ проводити при нагріванні, то в цих умовах добувають ненасичені альдегіди або кетони. Такого типу конденсації називають кротоновими.



Аналогічно, але з меншою швидкістю конденсуються і кетони.

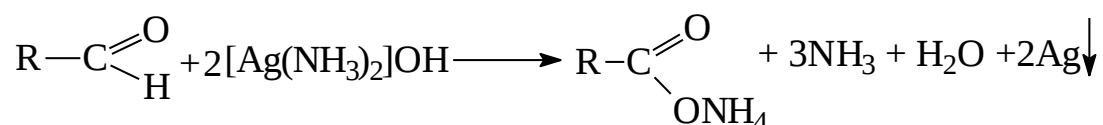
Окиснення альдегідів.

Альдегіди легко окиснюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. У процесі реакції зберігається кількість атомів Карбону і структура карбонового ланцюга, а альдегідна група перетворюється на карбоксильну:

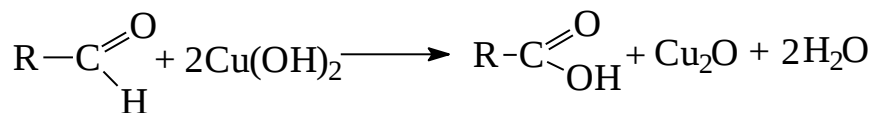


Окисниками можуть бути кисень повітря, а також **KMnO₄**, **H₂CrO₄**, **[Ag(NH₃)₂]OH**, сполуки Купруму (II) та ін.

Реакції окиснення використовують для ідентифікації альдегідної групи. Так, під дією аміачного розчину гідроксиду срібла (реактив Толленса) альдегіди окиснюються до відповідних карбонових кислот, а відновлене металічне срібло виділяється у вигляді так званого «срібного дзеркала» (реакція «срібного дзеркала», або реакція Толленса):

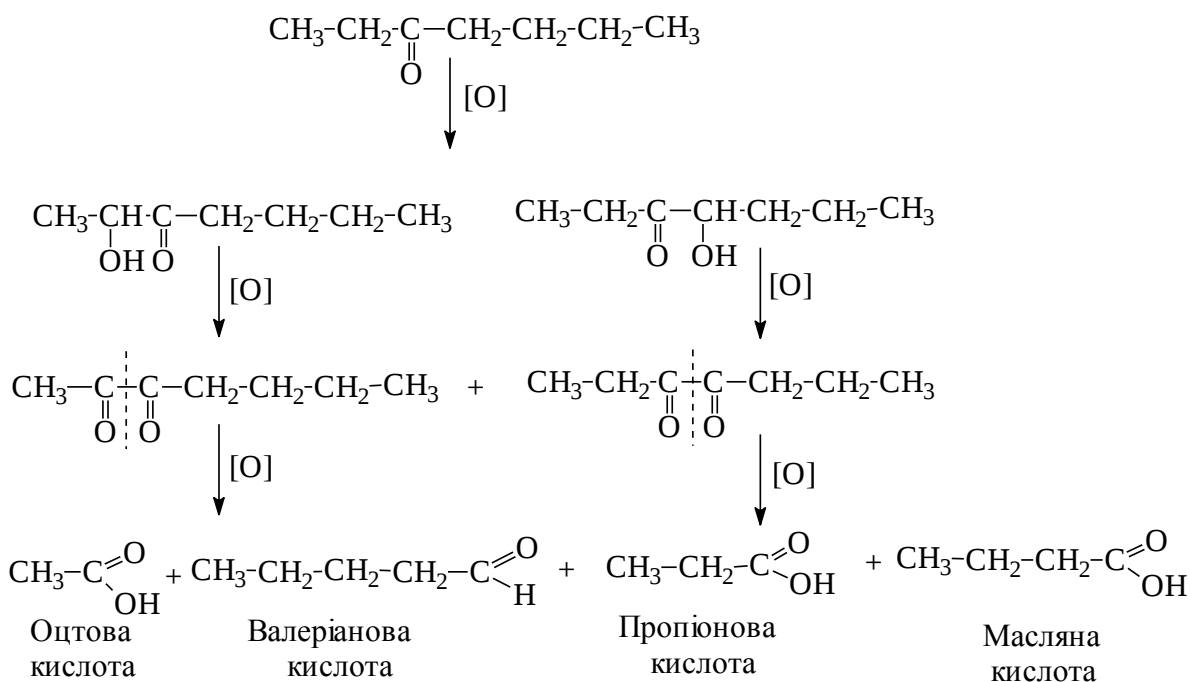


При використанні в якості окисника купрум (II) гідроксиду останній відновлюється до купрум (I) оксиду червоного кольору (реакція Троммера):



Окиснення кетонів.

Кетони не дають реакції “срібного дзеркала” і не відновлюють фелінгову рідину, оскільки важко окиснюються. Окиснення кетонів відбувається в жорстких умовах при тривалому нагріванні їх з сильними окисниками.

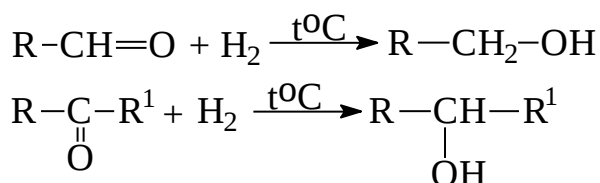


При цьому відбувається розрив карбонового ланцюга по обидва боки карбонільної групи відповідно до правила Попова. Згідно з цим правилом дія окисника напрямлена на один із α -карбонових атомів, утворюючи гідроксикетон, який далі окиснюється до α -дикетону. Подальша дія окисника викликає розрив зв'язку між карбонільними групами в молекулі α -дикетону і призводить до утворення карбонових кислот. Оскільки

окиснення α -атомів Карбону може відбуватися по обидва боки від карбонільної групи, то в результаті утворюється суміш карбонових кислот. Схематично процес окиснення, наприклад, етилбутилкетону можна зобразити схемою на ст. 165.

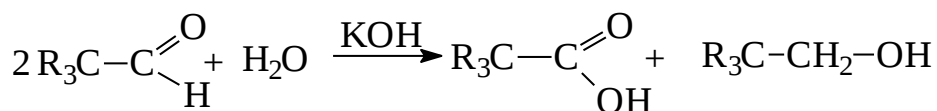
Відновлення альдегідів і кетонів.

Під дією відновлюючих реагентів карбонільна група відновлюється до спиртової. При цьому альдегіди відновлюються до первинних спиртів, кетони – до вторинних. Відновлення альдегідів і кетонів є одним із методів добування спиртів. Відновлення карбонільних сполук можна здійснювати воднем над нагрітими **Ni**, **Pt** і **Pd** та іншими каталізаторами:



Реакція Каніццаро.

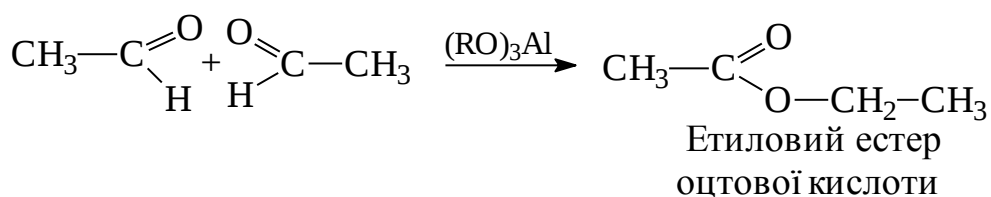
Альдегіди, в молекулах яких відсутні атоми Гідрогену в α -положенні, у лужному середовищі вступають у окисно-відновну реакцію, відкриту С. Каніццаро у 1853р., в результаті якої одна молекула альдегіду відновлюється до спирту, а друга, при цьому, окиснюється до карбонової кислоти. Реакції, в яких одна і та ж сполука виступає одночасно і окисником, і відновником, називають реакціями диспропорціювання або дисмутації:



Реакція Тищенко.

Альдегіди, на відміну від кетонів, при нагріванні з алкоголями (краще за все з алкоголями алюмінію) у неводному середовищі

вступають у окисно-відновну реакцію, відкриту В.Тищенком у 1906р. Продуктом цієї реакції є естер.

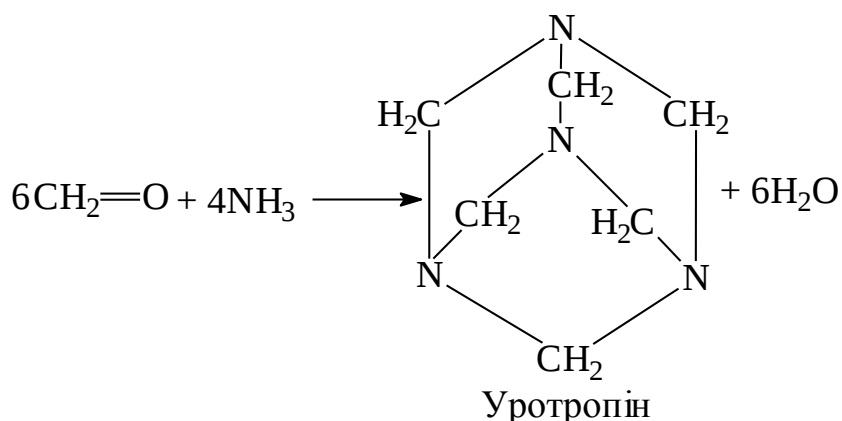


Окремі представники та їх застосування

Серед альдегідів і кетонів найважливіше промислове і народногосподарське значення мають формальдегід, оцтовий альдегід і ацетон.

Формальдегід – отруйний газ з різким специфічним запахом, який подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Добре розчиняється у воді, 40%-ий водний розчин формальдегіду відомий під назвою формалін, який використовується для консервування анатомічних препаратів. У формаліні містяться 52-57% води і 8% метанолу. Формалін застосовують також для дезинфекції складів, зерно- і овочесховищ, парників, теплиць, для протруювання насіння. Більша частина формальдегіду, який виробляється промисловістю, використовується для добування синтетичних полімерних смол, таких як феноло-формальдегідні, сечовино-формальдегідні, меламіно-формальдегідні тощо.

При слабкому нагріванні і упарюванні формаліну з амоніаком утворюється гексаметилентетрамін, відомий під назвою уротропіну, який вперше одержав О.М. Бутлеров у 1860 р.



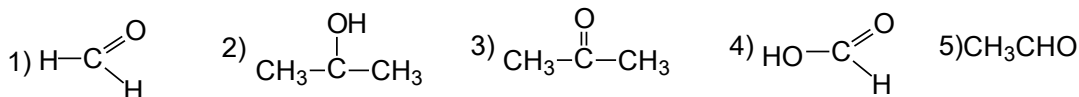
Уротропін застосовується для дезинфекції сечових шляхів, а також як протигрипозний засіб.

Оцтовий альдегід використовують у виробництві оцтової кислоти, з нього також добувають оцтовий ангідрид, етилацетат, етиловий спирт та інші органічні речовини. Його застосовують при виготовленні синтетичних смол і пластмас.

Ацетон у великих кількостях використовують як розчинник при виробництві лаків, фарб, ацетатного шовку, кіноплівки і бездимного порошу. Ацетон є також вихідним субстратом для синтезу ряду органічних сполук, наприклад, органічного скла.

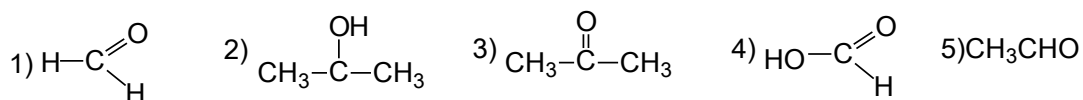
Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань **для домашньої самопідготовки (тема № 8)**

1. До карбонільних сполук належать:



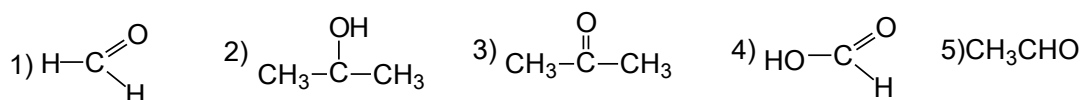
- а) сполуки 1 і 3;
- б) сполуки 1, 3 і 4;
- в) сполуки 1, 3 і 5;
- г) сполука 1;
- д) всі наведені сполуки.

2. До альдегідів належать:



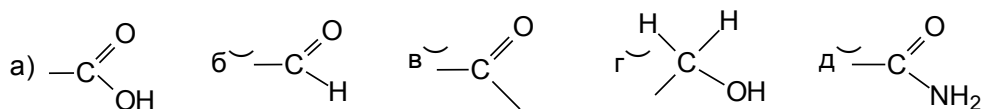
- а) сполуки 1 і 3;
- б) сполуки 1, 3 і 4;
- в) сполуки 1,3, 4 і 5;
- г) сполука 1;
- д) сполуки 1 і 5.

3. До кетонів належать:

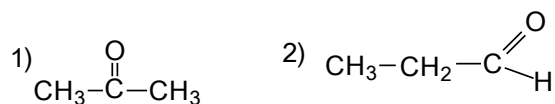


- а) сполуки 1 і 3;
- б) сполуки 1, 3 і 4;
- в) сполуки 1,3, 4 і 5;
- г) сполука 1;
- д) сполука 3.

4. Вказати карбонільну групу (оксогрупу):

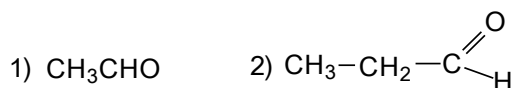


5. Сполуки 1 і 2 є:



- а) альдегідами;
- б) кетонами;
- в) ізомерами;
- г) гомологами;
- д) карбоксилами.

6. Сполуки 1 і 2 є:



- а) спиртами;
- б) кетонами;
- в) ізомерами;
- г) гомологами;
- д) карбоксилами.

7. В результаті реакції «срібного дзеркала» відбувається:

- а) синтез альдегіду;
- б) розклад альдегіду;
- в) окиснення альдегіду;
- г) відновлення альдегіду;
- д) випадання альдегіду в осад.

8. Формалін – це 40 % водний розчин:

- а) етаналю;
- б) мурашиного спирту;
- в) ацетону;
- г) метаналю;
- д) форміату.

9. Гомологічні ряди насичених альдегідів та кетонів. Ізомерія та номенклатура.

10. Добування альдегідів та кетонів: окисненням та дегідруванням спиртів.

11. Добування альдегідів та кетонів: озонолізом олефінів.

12. Добування альдегідів та кетонів: гідратацією ацетилену та його гомологів (М.Г.Кучеров). Оксосинтез.

13. Добування альдегідів та кетонів: піролізом солей карбонових кислот

14. Фізичні властивості карбонільних сполук. Будова та характеристика карбонільної групи.

15. Хімічні властивості. Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи води, синільної кислоти.
16. Хімічні властивості. Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи спиртів гідросульфїту натрію.
17. Хімічні властивості. Реакція нуклеофільного приєднання до карбонільної групи реактиву Грін'єра.
18. Хімічні властивості. Реакції приєднання-відщеплення (взаємодія з аміаком і похідними амінів, гідрокиламином, гідразином, фенілгідразином).
19. Хімічні властивості. Реакції заміщення (атомів кисню на галоген).
20. Хімічні властивості. Реакції заміщення (α -гідрогенних атомів на галоген).
21. Альдольна та кротонова конденсації.
22. Окиснення та відновлення альдегідів і кетонів.
23. Реакції Канніццаро та Тищенко.
24. Окремі представники та їх застосування.
25. Продовжити рівняння реакції:
2-Метилпропаналь + 2-метил-1-бутанол (*каталізатор: сильна кислота*) $\rightarrow$
26. Продовжити рівняння реакції:
Кальцію 2-метилпропіонат + Кальцію ацетат (*нагрівання*) $\rightarrow$
27. Продовжити рівняння реакції:
2-Метил-1-бутанол + купрум (II) оксид (*нагрівання*) $\rightarrow$
28. Продовжити рівняння реакції:
Ацетон + гідразин $\rightarrow$
29. Продовжити рівняння реакції:
2-Бутанон + пентахлорид фосфору $\rightarrow$
30. Продовжити рівняння реакції:
2,2,2-Трибромоетаналь + вода $\rightarrow$

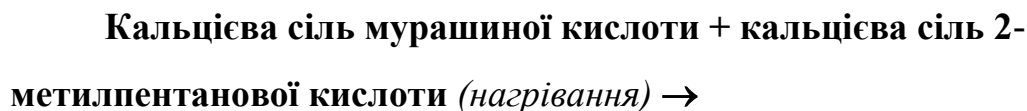
31. Продовжити рівняння реакції:



32. Продовжити рівняння реакції:



33. Продовжити рівняння реакції:



34. Продовжити рівняння реакції:



35. Продовжити рівняння реакції:



36. Продовжити рівняння реакції:



37. Продовжити рівняння реакції:



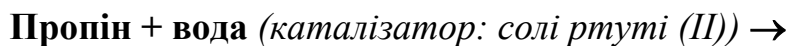
38. Продовжити рівняння реакції:



39. Продовжити рівняння реакції:



40. Продовжити рівняння реакції:



41. Продовжити рівняння реакції:



42. Продовжити рівняння реакції:



43. Продовжити рівняння реакції:



44. Продовжити рівняння реакції:



45. Продовжити рівняння реакції:



46. Продовжити рівняння реакції:



47. Продовжити рівняння реакції:



48. Написати рівняння реакції альдольної конденсації **2-метилпропаналю**.

49. Написати рівняння реакції Тищенко для **2-метилбутаналю**.

50. Написати реакцію Канніццаро для **2,2-диметилбутаналю**.

51. Окиснення кетонів. Правило Попова. Пояснити на прикладі окиснення **3-гептанону**.

КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

План лекції.

1. Гомологічний ряд насичених одноосновних й багатоосновних кислот. Ізомерія. Номенклатура.
2. Добування карбонових кислот: окисненням первинних спиртів та альдегідів, з галагенопохідних, через нітрили, металоорганічний синтез, омиленням естерів. Промислові методи добування карбонових кислот окисненням парафінових вуглеводнів, оксосинтезом.
3. Будова карбоксильної групи та карбоксилат-іону. Ефект спряження.
4. Фізичні властивості. Водневі зв'язки та їх вплив на фізичні властивості карбонових кислот.
5. Хімічні властивості. Кислотні властивості. Добування функціональних похідних карбонових кислот: солей, естерів, галогенангідридів, ангідридів, амідів, нітрilів. Декарбоксилювання карбонових кислот. Реакції α -Гідрогену вуглеводневого замісника.
6. Мурашина кислота, добування та застосування. Особливості будови та хімічних властивостей мурашиної кислоти.

Гомологічний ряд насичених одноосновних й багатоосновних кислот. Ізомерія. Номенклатура.

Карбовими кислотами називають органічні сполуки, у молекулах яких міститься одна або декілька карбоксильних груп $-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Гомологічний ряд насичених одноосновних карбонових кислот має загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Класифікація карбонових кислот

За кількістю функціональних груп карбонові кислоти класифікують на монокарбонові, дикарбонові, полікарбонові. Кількість карбоксильних груп у молекулі визначає основність кислоти: з одною карбоксильною групою є одноосновними, з двома — двоосновними і т.д.

Залежно від природи радикалу, сполученого з карбоксильною групою, карбонові кислоти поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні. За кількістю атомів Карбону у радикалі розрізняють кислоти нижчі і вищі.

Номенклатура

Дуже широко використовуються тривіальні (історичні) назви карбонових кислот (наведені в таблиці). За номенклатурою IUPAC назва насиченої карбонової кислоти утворюється додаванням *–ова кислота* до кореня алкана, який утворює головний карбоновий ланцюг.

Гомологічний ряд і номенклатура насичених карбонових кислот

Формула	Назва	
	Історична	IUPAC
$\text{H}-\text{COOH}$	Мурашина кислота	Метанова кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	Оцтова кислота	Етанова кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пропіонова кислота	Пропанова кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Масляна кислота	Бутанова кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізомасляна кислота	2-Метилпропанова кислота
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Валеріанова кислота	Пентанова кислота
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ізовалеріанова кислота	3-Метилбутанова кислота
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Щавлева кислота	Етандіова кислота
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малонова кислота	Пропандіова кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Бурштинова кислота	Бутандіова кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Глутарова кислота	Пентандіова кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Адипінова кислота	Гександіова кислота
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Пальмітинова кислота	—
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	Стеаринова кислота	—
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Олеїнова кислота	—

Ізомерія

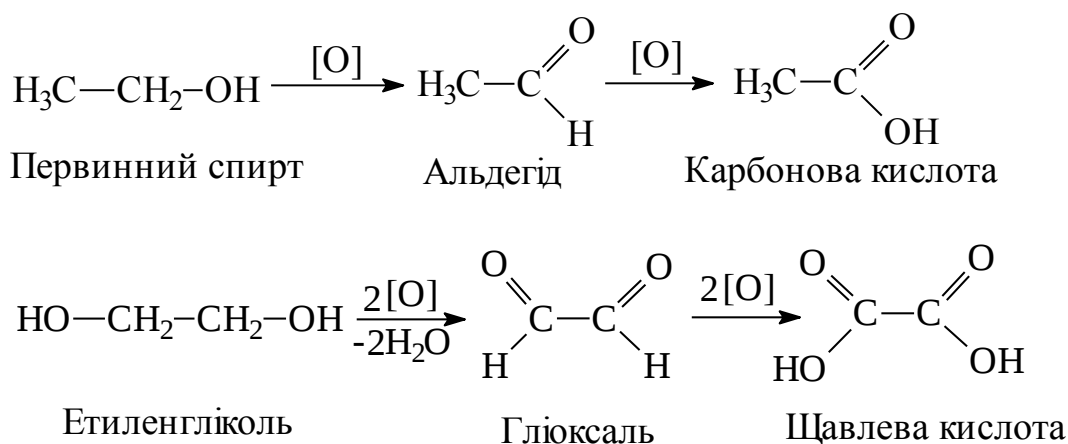
Ізомерія карбонових кислот існує *структурна* та *конфігураційна*.
Структурна ізомерія можлива наступна:

- а) ізомерія *карбонового ланцюга*;
- б) ізомерія *положення* кратного зв'язку для ненасичених карбонових кислот;
- в) ізомерія *функціональної групи* – карбоновим кислотам ізомерні естери карбонових кислот. При збільшенні кількості атомів Карбону у молекулі карбонової кислоти кількість ізомерів різко збільшується.

Конфігураційна ізомерія карбонових кислот можлива: *геометрична* для ненасичених, *оптична* – при наявності в молекулі асиметричного атома Карбону.

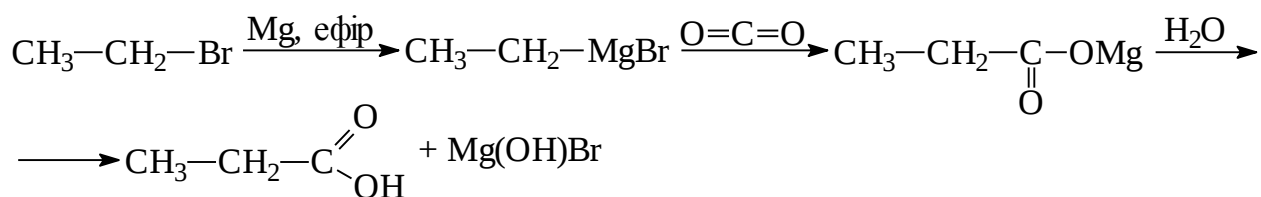
Добування карбонових кислот.

Окисненням первинних спиртів та альдегідів.



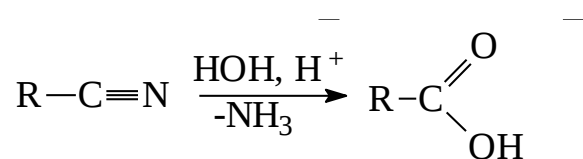
Металоорганічний синтез.

Для цього спочатку отримують етерний розчин магнійорганічної сполуки (реактив Грін'єра), який потім насичують карбон (IV) оксидом. Утворену сіль розкладають розведеною мінеральною кислотою.

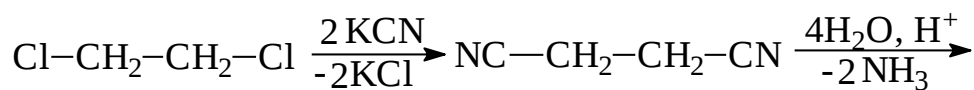


Добування карбонових кислот: через нітрили.

Гідроліз нітрилів здійснюють нагріванням їх з водою в кислому або лужному середовищі.



R = H, CH₃, C₂H₅ і т.д.



1,2-Дихлоретан

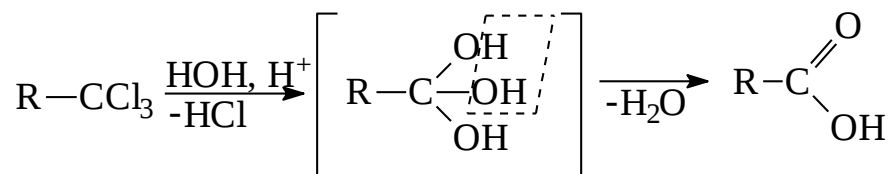
Динітрил бурштинової
кислоти



Бурштинова кислота

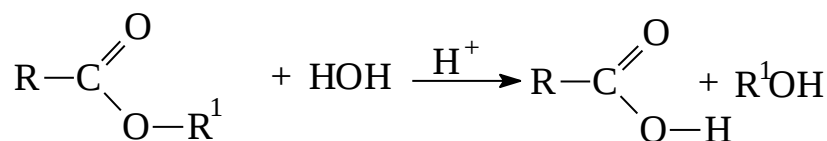
Добування карбонових кислот: з галагенопохідних.

Гідроліз сполук, що містять трихлорометильну групу, здійснюють нагріванням їх з водою в кислому або лужному середовищі.



Добування карбонових кислот: омиленням естерів.

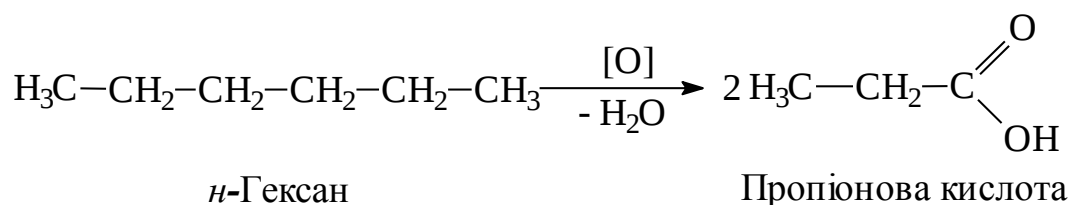
Естери в лужному або кислому середовищі гідролізують.



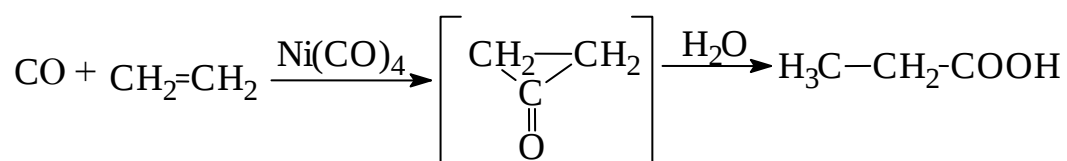
R = H, Alk; R¹ = Alk.

Промислові методи добування карбонових кислот окисненням парафінових вуглеводнів, оксосинтезом.

Окиснення насичених вуглеводнів проводять при температурі 150°C в присутності солей мангану.



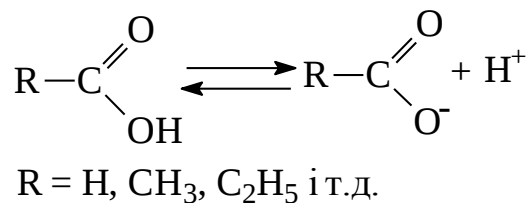
Карбонілювання етиленових вуглеводнів. При підвищеній температурі алкени реагують з карбон (II) оксидом утворюючи карбонові кислоти (починаючи із пропанової). Реакція відбувається в присутності нікол тетракарбонілу Ni(CO)₄.



Будова карбоксильної групи та карбоксилат-іону. Ефект спряження

Карбоксильна група являє собою комбінацію карбонільної групи >C=O з гідроксидом – O–H. Групи >C=O і –OH в карбоксилі взаємно впливають одна на одну. Цей вплив виявляється в мезомерному ефекті *p*, π -спряження, в результаті якого *p*-електрони атома Оксигену гідроксиду зміщені до атома Оксигену карбонільної групи (+M – ефект). Таке зміщення електронів у карбоксильній групі приводить до підвищення полярності зв'язку O–H в порівнянні зі спиртами і, відповідно, до його послаблення, а також до зменшення часткового заряду δ^+ на карбонільному атомі Карбону в порівнянні з карбонільними сполуками. В результаті атом Гідрогену в групі –OH карбоксилу стає значно

активнішим, ніж в ОН-групі спиртів, і може відщеплюватися у вигляді протону (H^+). Тому карбонові кислоти, на відміну від спиртів, дисоціюють у водних розчинах.



Фізичні властивості

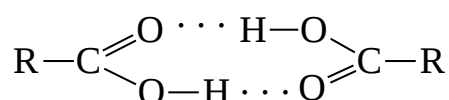
Перші три члени гомологічного ряду кислот – *мурашина, оцтова, пропіонова* – безбарвні рідини з різким подразнюючим запахом, які змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях і розчиняються в деяких малополярних органічних розчинниках. Кислоти з кількістю атомів Карбону від C_4 до C_{10} – маслянисті рідини з неприємним запахом (запах прогірклого масла), розчинність яких у воді зменшується в міру збільшення їх молекулярної маси. Вищі карбонові кислоти, починаючи з C_{10} – тверді, малолеткі парафіноподібні речовини без запаху, нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках. У вигляді естерів гліцеролу вищі моно карбонові кислоти входять до складу жирів. Пальмітинова кислота є складовою частиною бджолиного воску та спермацету.

Чиста олеїнова кислота – безбарвна масляниста рідина, без запаху і смаку.

Усі насичені дикарбонові кислоти – білі кристалічні речовини. Перші члени гомологічного ряду цих кислот добре розчинні у воді, але важко розчинні в неполярних розчинниках. Із збільшенням молекулярної маси дикарбонових кислот розчинність їх у воді зменшується. Дикарбонові кислоти мають високі температури плавлення, що зумовлено сильною асоціацією їх молекул за рахунок водневих зв'язків.

Водневі зв'язки та їх вплив на фізичні властивості карбонових кислот

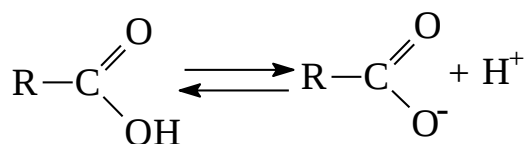
Монокарбонові кислоти мають вищі температури кипіння, ніж спирти з такою ж кількістю атомів Карбону в молекулі, що зумовлено більшою полярністю зв'язку О-Н в карбоксильній групі. Внаслідок цього, кислоти утворюють міцніші міжмолекулярні водневі зв'язки за рахунок карбонільного Оксигену однієї молекули і Гідрогену карбоксилу другої молекули кислоти. Така асоціація може бути лінійною або циклічною. Фізико-хімічні дослідження, зокрема визначення молекулярної маси мурашиної, оцтової кислот, показали, що в рідкій фазі, а частково, і в газоподібному стані переважають плоскі циклічні димерні молекулярні асоціати.



Дикарбонові кислоти мають високі температури плавлення, що зумовлено сильною асоціацією їх молекул за рахунок водневих зв'язків.

Хімічні властивості. Кислотні властивості

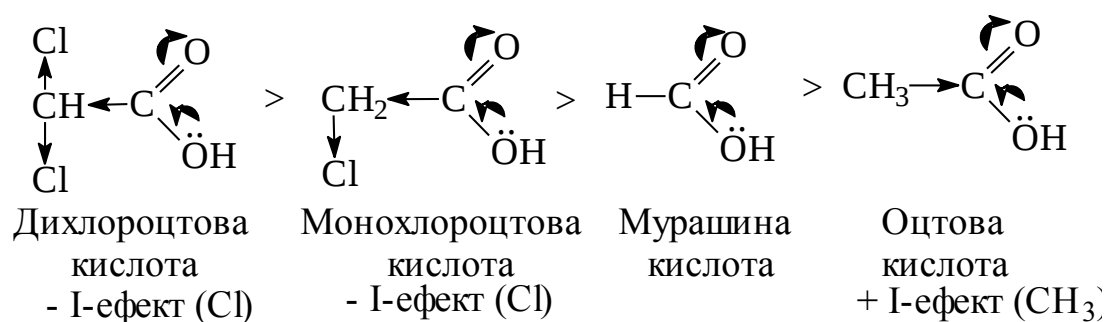
Кислотні властивості, тобто, дисоціацію з утворенням протону, зумовлює будова карбоксильної групи:



R = H, CH₃, C₂H₅ і т.д.

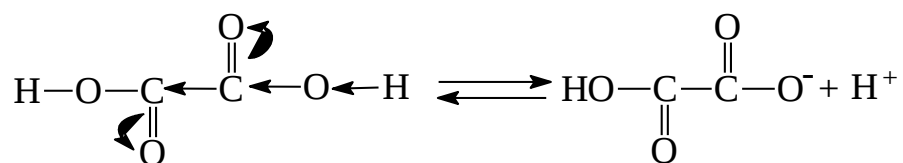
Кислотні властивості карбонових кислот R-COOH залежать від природи і будови карбонового радикалу, наявності замісників у карбоновому ланцюгу. Групи R з позитивним електронним ефектом зменшують величину часткового заряду δ⁺ на карбонільному С-атомі і тим

самим послаблюють його електроноакцепторну дію на ОН-групу, що приводить до зменшення сили карбонової кислоти. Тому в гомологічному ряді монокарбонових кислот мурашина кислота, в молекулі якої біля карбоксильної групи немає алкільного радикалу з позитивним індуктивним ефектом, є найсильнішою кислотою.



Оцтова кислота, порівняно з мурашиною, в десять разів слабкіша, оскільки в її молекулі є метильний радикал, який проявляє +I-ефект. Атоми і групи атомів з негативним індуктивним ефектом збільшують величину заряду δ^+ на карбонільному С-атомі і тим самим підсилюють електроноакцепторну дію карбонілу на гідроксигрупу. Це зумовлює значне підвищення сили карбонової кислоти. Тому хлороцтова кислота приблизно в 20 разів сильніша, ніж оцтова. Отже, групи R з позитивним електронним ефектом зменшують, а з негативним електронним ефектом підвищують силу карбонових кислот.

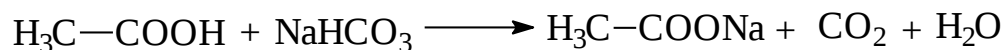
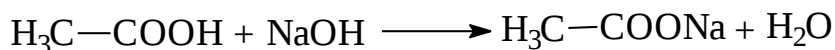
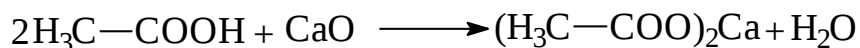
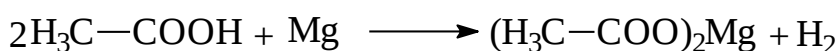
Посилення кислотних властивостей дикарбонових кислот пояснюється взаємним впливом карбоксилів, а саме сильною електроноакцепторною дією однієї карбоксильної групи на іншу, яка полегшує дисоціацію.



Тому щавлева кислота значно сильніша ($K_d \text{HOOC-COOH} = 5900 \cdot 10^{-5}$), ніж оцтову ($K_d \text{H}_3\text{C-COOH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$), причому, перша константа її дисоціації K_1 набагато більша, ніж друга K_2 , оскільки карбоксилатний аніон -COO^- має негативний заряд і тому не виявляє електроноакцепторної дії. Із збільшенням кількості атомів Карбону у молекулі дикарбонової кислоти і з віддаленням однієї карбоксильної групи від другої, взаємний вплив їх послаблюється і сила дикарбонових кислот, відповідно, зменшується.

Добування функціональних похідних карбонових кислот: солей.

Утворення солей. Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основами, основними оксидами, солями вугільної кислоти утворюють солі:

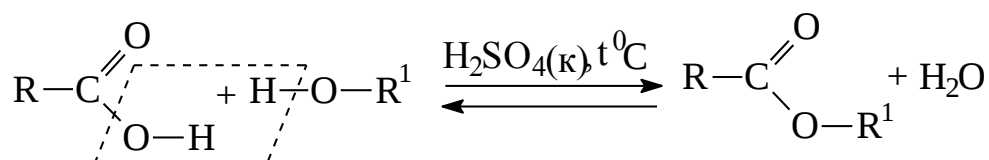


Солі карбонових кислот є кристалічними, нелеткими речовинами, що мають йонну будову. Амонійні солі та солі лужних металів органічних кислот добре розчинні у воді, але нерозчинні в неполярних розчинниках. Калієві та натрієві солі вищих карбонових кислот, наприклад, пальмітинової, стеаринової, називають *милами*.

Солі карбонових кислот використовуються для синтезу алканів, ангідридів, кислот, естерів.

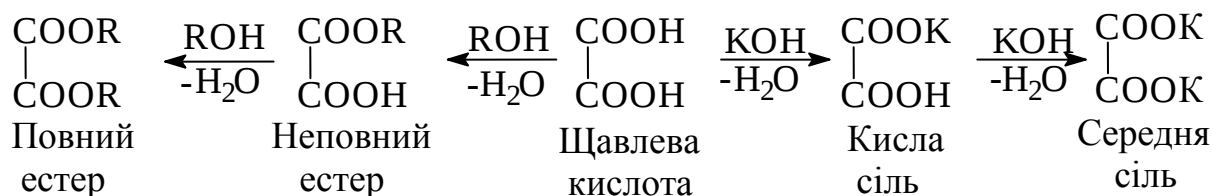
Добування функціональних похідних карбонових кислот: естерів.

Реакція естерифікації. Характерною реакцією карбонових кислот, яка відбувається з участю OH-групи карбоксилу, є їх взаємодія, при наявності мінеральних кислот, із спиртами з утворенням естерів.



R = H, Alk.

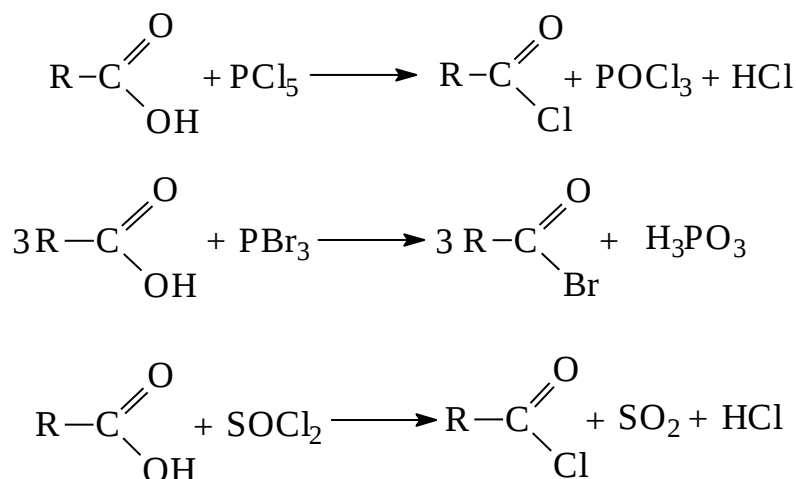
Взаємодію карбонових кислот із спиртами, в результаті якої утворюються естери, називають *реакцією естерифікації*.



R = H, Alk

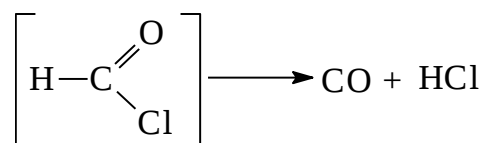
Добування функціональних похідних карбонових кислот: галогенангідридів.

Заміщення гідроксилу карбонової кислоти на галоген проходить при дії на кислоту галогенідів фосфору (PCl₅, PBr₅, PCl₃, PBr₃) або тіоніл хлориду (SOCl₂).

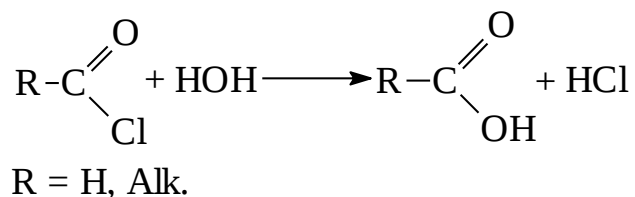


R = H, Alk

Хлорангідрид мурашиної кислоти нестійкий і в момент утворення розкладається.



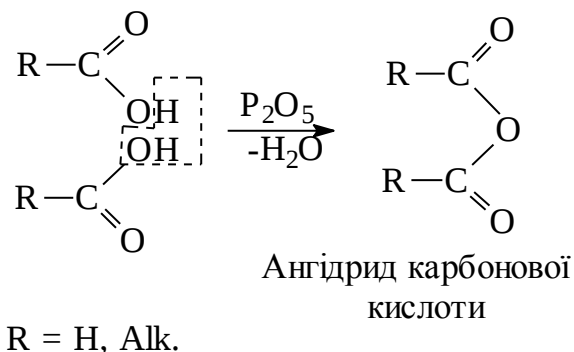
Галогенангідриди – нестійкі сполуки, легко розкладаються водою.



Галогенангідриди карбонових кислот – високореакційні сполуки. Вони є найкращими ацилюючими агентами, які використовуються для синтезу різноманітних функціональних похідних карбонових кислот, утворюють комплекси з кислотами Льюїса, що дає можливість використовувати їх в реакціях ацилювання ароматичних сполук.

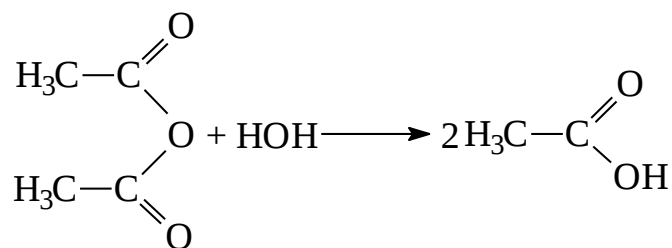
Добування функціональних похідних карбонових кислот: ангідридів.

Заміщення гідроксилу залишком карбонової кислоти приводить до утворення *ангідридів* карбонових кислот. Їх можна розглядати як продукт міжмолекулярного відщеплення води від двох молекул карбонових кислот. Реакція відбувається під дією водовідбірних речовин – ангідридів мінеральних чи органічних кислот.

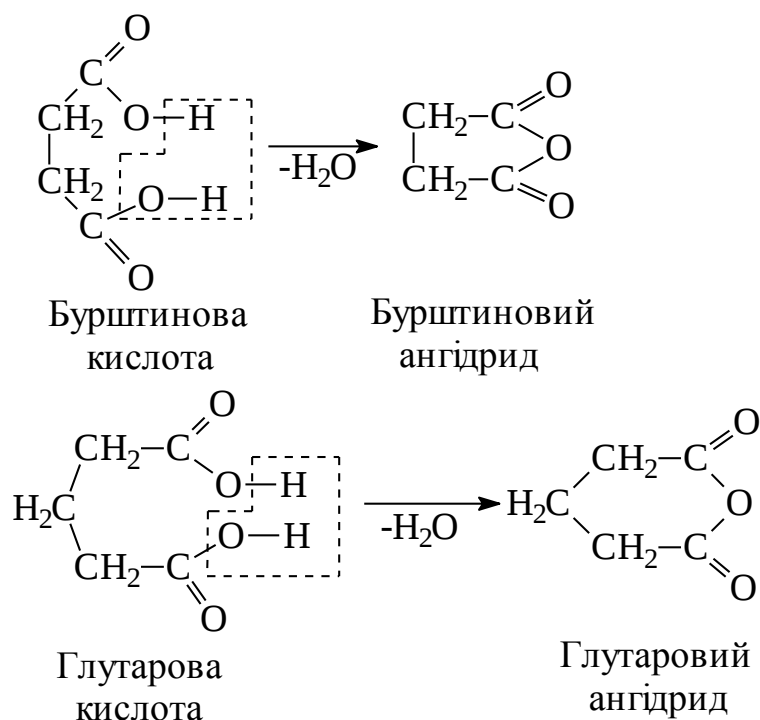


Ангідриди карбонових кислот виявляють високу хімічну активність. Вони, як і галогенангідриди, є добрими ацилюючими реагентами.

Оцтовий ангідрид – рідина з різким запахом, важкорозчинна у воді і поступово гідролізується нею до оцтової кислоти.

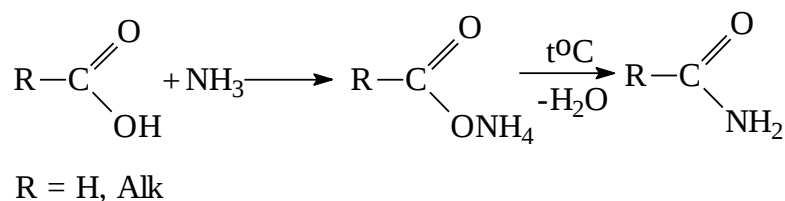


Бурштинова і глутарова кислоти при нагріванні внутрішньо молекулярно відщеплюють воду за рахунок обидвох карбоксильних груп і перетворюються на циклічні ангідриди. Особливо легко таке відщеплення води відбувається при наявності водовіднімаючих речовин, наприклад, оцтового ангідриду.

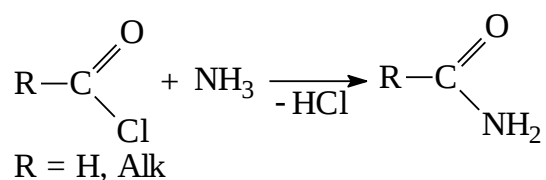


Добування функціональних похідних карбонових кислот: амідів й нітрилів.

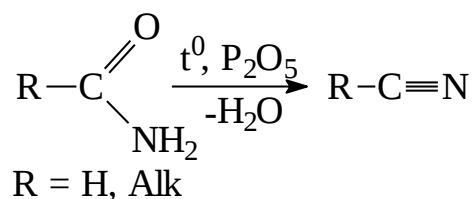
Заміщення гідроксилу карбонових кислот на аміногрупу приводить до утворення *амідів* кислот.



Аміди легко одержати при дії амоніаку на галогенангідриди кислот.

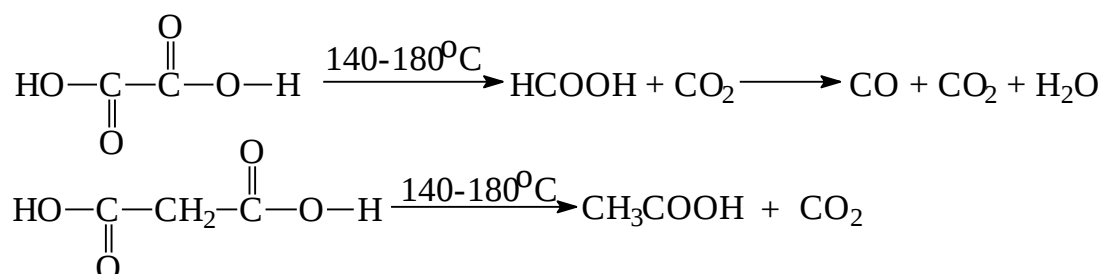


При дії P_2O_5 аміди, відщеплюючи молекулу води, утворюють нітрили.



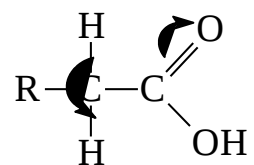
Декарбосилування карбонових кислот.

Наявність двох карбоксильних груп, їх взаємне положення в молекулі надає дикарбоновим кислотам особливих властивостей, які виявляються, наприклад, при нагріванні. Так, щавлева і маленова кислоти при нагріванні легко декарбосилуються, тобто розкладаються з виділенням CO_2 за рахунок однієї з карбоксильних груп. При цьому з щавлевої кислоти утворюється мурашина, а з маленової – оцтова кислота:

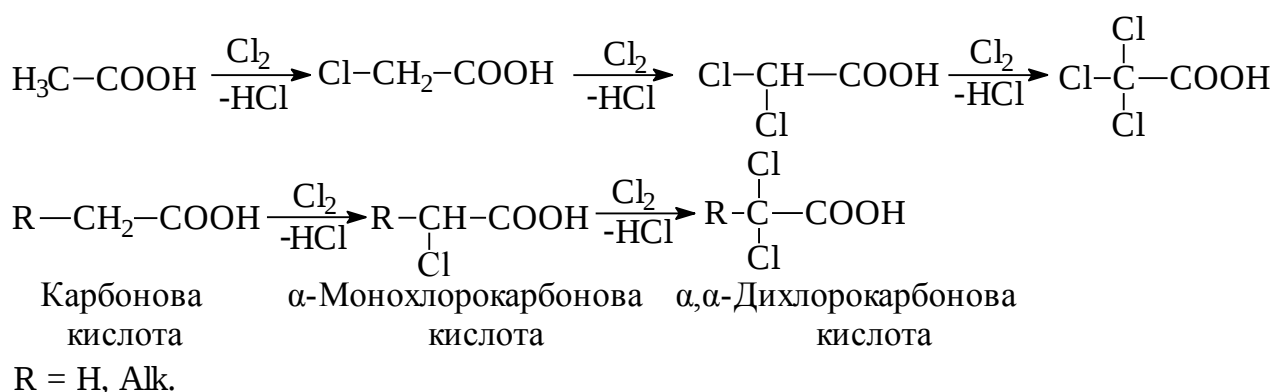


Реакції α -Гідрогену вуглеводневого замісника.

Внаслідок наявності ефекту гіперокон'югації електронна густина на α -Карбоновому атомі алкільного радикалу зменшується:



Такий атом Карбону сильніше притягує до себе електронні пари від атомів Гідрогену і тим самим підвищує активність α -Гідрогенних атомів, які стають рухливими і можуть брати участь в реакціях заміщення. Так, у молекулі оцтової кислоти α -Гідрогенні атоми можуть послідовно заміщуватися на атоми Галогену.

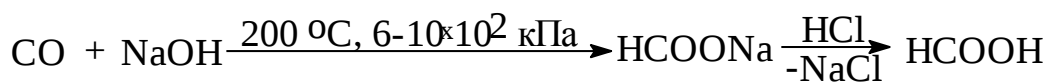


Мурашина кислота, добування та застосування. Особливості будови та хімічних властивостей мурашиної кислоти.

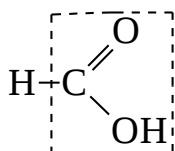
Мурашина кислота вперше була добута з червоних мурашок, звідки і виникла історична назва цієї кислоти. Солі мурашиної кислоти називають форміатами. Мурашина кислота досить поширена у природі. Вона міститься у вільному стані в мурашках, кропиві, виділяється також з тваринних організмів з потом та сечею.

У промисловості мурашину кислоту добувають взаємодією карбон (II) оксиду з розплавленим натрій гідроксидом. Спочатку утворюється сіль

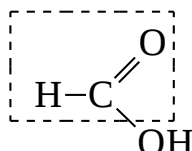
мурашиної кислоти, яку потім дією мінеральної кислоти перетворюють на мурашину кислоту.



Мурашина кислота належить до кислот середньої сили і вступає в усі реакції, характерні для монокарбонових кислот. Проте ця кислота виявляє також ряд специфічних властивостей, які відрізняють її від інших членів гомологічного ряду карбонових кислот. У молекулі мурашиної кислоти, як першого члена гомологічного ряду кислот, карбоксильна група сполучена з атомом Гідрогену, тому ця кислота містить у своїй молекулі одночасно як карбоксильну, так і альдегідну групи:

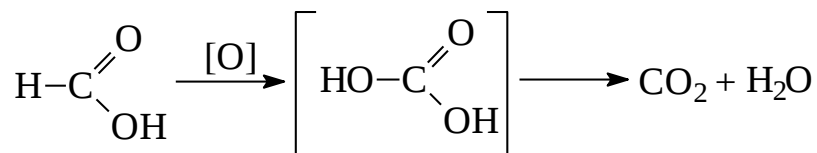


Карбоксильна група

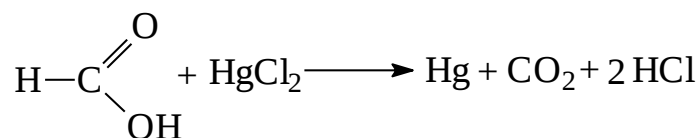


Альдегідна група

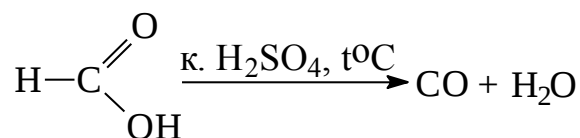
У зв'язку з цим мурашина кислота має, крім кислотних властивостей, також властивості альдегідів. Так, вона легко окиснюється і виявляє сильні відновні властивості. Мурашина кислота відновлює розчин діамінаргентум гідроксиду (дає реакцію “срібного дзеркала”), окиснюється калій перманганатом та іншими окисниками. При окисненні вона перетворюється на нестійку карбонатну кислоту, яка розкладається на карбон (IV) оксид та воду.



Мурашина кислота – сильний відновник і може відновлювати метали з їх солей:



Мурашина кислота має порівняно невисоку термічну стійкість. Так, при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою вона розкладається на карбон (II) оксид та воду.

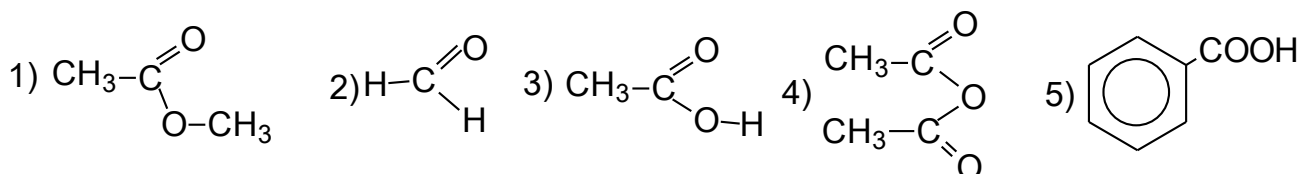


Цю реакцію використовують для добування чистого карбон (II) оксиду. Мурашина кислота застосовується в промисловому органічному синтезі, у текстильній промисловості (у вигляді алюмінієвої солі) для протравного фарбування тканини, при обробці шкіри, у харчовій промисловості для консервування соків і білково-вітамінних концентратів; для дезинфекції бродильних чанів при виробництві спирту, пива; для дезинфекції бджолиних вуликів, у медицині (1,25%-й спиртово-водний розчин мурашиної кислоти називають “мурашиним спиртом”) і т.д.

Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань
для домашньої самопідготовки (тема № 9)

1. Гомологічний ряд насичених одноосновних й багатосновних кислот. Ізомерія. Номенклатура.
2. Добування карбонових кислот: окисненням первинних спиртів та альдегідів.
3. Добування карбонових кислот: з галогенопохідних, через нітрили, металорганічний синтез.

4. Добування карбонових кислот омиленням естерів. Промислові методи добування карбонових кислот окисненням парафінових вуглеводнів, оксосинтезом.
5. Будова карбоксильної групи та карбоксилат-іону. Ефект спряження.
6. Фізичні властивості. Водневі зв'язки та їх вплив на фізичні властивості карбонових кислот.
7. Хімічні властивості. Кислотні властивості.
8. Добування солей карбонових кислот.
9. Добування функціональних похідних карбонових кислот: естерів, галогенангідридів.
10. Добування функціональних похідних карбонових кислот: амідів, нітрилів.
11. Декарбоксилювання карбонових кислот.
12. Реакції α -Гідрогену вуглеводневого замісника.
13. Мурашина кислота, добування та застосування. Особливості будови та хімічних властивостей мурашиної кислоти.
14. Оцтова кислота, добування та застосування.
15. До карбонових кислот належать:



- а) сполуки 2, 3 і 5;
- б) сполуки 3 і 5;
- в) сполуки 1,3 і 5;
- г) сполука 3;
- д) всі наведені сполуки.

16. При взаємодії карбонової кислоти з лугом утворюється:

- а) етер;
- б) естер;
- в) сіль;
- г) осад;
- д) альдегід.

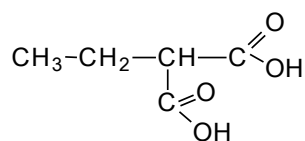
17. При взаємодії карбонової кислоти із спиртом в присутності мінеральних кислот утворюється:

- а) етер;
- б) естер;
- в) сіль;
- г) осад;
- д) альдегід.

18. Карбонові кислоти можна добути з альдегідів шляхом реакцій:

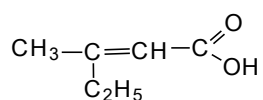
- а) окиснення;
- б) відновлення;
- в) нейтралізації;
- г) естерифікації;
- д) кислотофікації.

19. Назва даної сполуки по IUPAC:



- а) 2-карбоксибутанова кислота;
- б) 2-етил-2-карбоксіетанова кислота;
- в) 2-етилпропандіова кислота;
- г) бутандіова кислота-1,2;
- д) 3-карбоксибутанова кислота.

20. Назва даної сполуки по IUPAC:



- а) 3-метилпентанова кислота;
- б) 2-етил-2-бутенова кислота;
- в) 3-метил-2-пентенова кислота;
- г) 3-етил-2-бутенова кислота;
- д) 3-етилбутенова кислота.

21. Мурашина кислота дає реакцію «срібного дзеркала» за рахунок:

- а) карбоксильної групи;
- б) карбонільної групи;
- в) гідроксильної групи;
- г) сильних окисних властивостей;
- д) сильних кислотних властивостей.

22. До дикарбонових кислот належить:

- а) 2,2-диметилпропанова кислота;
- б) етанова кислота;
- в) щавлева (оксалатна) кислота;
- г) стеаринова кислота;
- д) вінілоцтова кислота.

23. Продовжити рівняння реакції:

Адипінова кислота + 2 метанол (каталізатор: конц. сірчана кислота). →

24. Продовжити рівняння реакції:

Мурашина кислота + [Ag(NH₃)₂]OH →

25. Продовжити рівняння реакції:

2-Метилпропаналь + [Ag(NH₃)₂]OH →

26. Написати рівняння реакції добування **щавлевої кислоти** із **етиленгліколю**.

27. Продовжити рівняння реакції:

Метилловий естер ізовалеріанової кислоти + гідроксид натрію →

28. Продовжити рівняння реакції:

Оцтова кислота + тіонілхлорид →

29. Продовжити рівняння реакції:

Етандіова кислота (нагрівання) →

30. Продовжити рівняння реакції:

Етилмагнійбромід + вуглекислий газ →.....+ вода →

31. Продовжити рівняння реакції:

Пальмітинова кислота + трибромід фосфору →

32. Продовжити рівняння реакції:

Малонова кислота (нагрівання) →

33. Продовжити рівняння реакції:

1,1,1-трихлоро-3-метилбутан + вода (кислотне середовище) →

34. Продовжити рівняння реакції:

3-Метилбутанова кислота + пентахлорид фосфору →

35. Продовжити рівняння реакції:

Бурштинова кислота (нагрівання) →

36. Продовжити рівняння реакції:

2-Ціано-3-хлоропентан + вода (кислотне середовище) →

37. Продовжити рівняння реакції:

Етанол + оксид вуглецю (II) (нагрівання, кат: $\text{HCo}(\text{CO})_4$) →

38. Продовжити рівняння реакції:

Оцтовий ангідрид + вода →

39. Продовжити рівняння реакції:

Пропіонова кислота + аміак (нагрівання) →

40. Продовжити рівняння реакції:

2-Метилбутанова кислота + сода →

41. Продовжити рівняння реакції:

Амід ізомасляної кислоти (нагрівання в присутності оксиду фосфору (V) →

42. Продовжити рівняння реакції:

Бурштинова кислота + 2-пропанол (надлишок, кат. мінеральна кислота) →

43. Продовжити рівняння реакції:

Ізомасляна кислота + гідроксид калію →

44. Написати рівняння реакції добування **ізовалеріанової кислоти** окисненням відповідного спирту.

45. Продовжити рівняння реакції:

2,5-Диметилгексан (окиснення при 150°C в присутності солей марганцю)

46. Продовжити рівняння реакції:

Натрієва сіль 2-бромцтової кислоти + ціанід калію →...+ вода →

47. Продовжити рівняння реакції:

2-Метилпропанова кислота + алюмінію оксид →

48. Продовжити рівняння реакції:

2-Метилпентанова кислота + амоніак (нагрівання) → ... +
(пентаоксид фосфору, нагрівання) →

49. Продовжити рівняння реакції:

2-Метилпентанова кислота + хлор →

50. Продовжити рівняння реакції:

3-Метилбутанова кислота + 2-бутанол (кислотне середовище) →

51. Продовжити рівняння реакції:

Оцтова кислота + ферум (III) хлорид →

АМІНОКИСЛОТИ, БІЛКИ

План лекції.

1. Амінокислоти. Номенклатура, класифікація амінокислот.
2. Добування: гідролізом білків, із галогензаміщених кислот, ціангідринний метод, приєднання аміаку до ненасичених α, β -кислот.
3. Фізичні та хімічні властивості амінокислот. Амфотерний характер. Поняття про біполярні іони. Реакції за аміногрупою. Реакції за карбоксильною групою. Утворення комплексних сполук з важкими металами. Реакції, які відрізняють α , β , γ - амінокислоти. Пептидний зв'язок. Встановлення будови поліпептидів, їх синтез.
4. Поняття про білки. Якісні реакції на білок.

Амінокислоти. Номенклатура, класифікація амінокислот.

Амінокислоти – це сполуки, молекули яких містять аміно- і карбоксильну групи. Оскільки амінокислоти містять в молекулі дві різні функціональні групи аміногрупу $-\text{NH}_2$ і карбоксильну групу $-\text{COOH}$, то вони відносяться до гетерофункціональних органічних сполук.

Залежно від положення аміногрупи відносно карбоксильної групи розрізняють α -, β -, γ -амінокислоти.

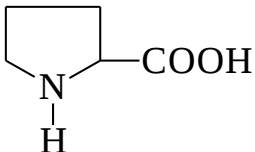
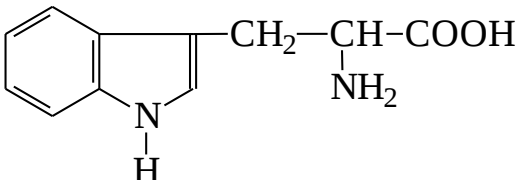
Залежно від будови кислоти, в молекулу якої введена аміногрупа, амінокислоти поділяються на **аліфатичні, ароматичні і гетероциклічні**. В особливу групу виділяють амінокислоти, які містять гідрокси- і тіольні групи. Серед найпоширеніших амінокислот існують також **двоосновні** (з двома карбоксильними групами) та **діамінокислоти** (з двома аміногрупами).

Амінокислоти відіграють виключно важливу роль в житті рослинних і тваринних організмів. Всі пептиди і білки побудовані з α -амінокислот. Загальне число α -амінокислот, які входять до складу білків, близьке до 70.

Серед них виділяється група із 20-ти найбільш важливих амінокислот, які зустрічаються у всіх білках.

Існує поділ амінокислот, запропонований спеціалістами в області біоорганічної хімії, на природні (виявлені в рослинних і тваринних організмах) і синтетичні (одержані в лабораторіях і для яких не існує природних аналогів).

Таблиця. Найбільш важливі представники амінокислот

Формула	Назва	
	Історична	IUPAC
<u>Амінокислоти, які входять до складу білків</u>		
<i>I. Моноаміномонокарбонові кислоти</i>		
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Гліцин, Глікокол	2-Аміноетанова кислота
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	α -Аланін	2-Амінопропанова кислота
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Метіонін	2-Аміно-4-метилтіо- бутанова кислота
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Тирозин	2-Аміно-3-(4-гідрокси- феніл)пропанова кислота
<i>II. Гетероциклічні амінокислоти</i>		
	Пролін	2-Карбоксипіролідін (2-піроліділ)карбонова кислота
	Триптофан	2-Аміно-3-(3-індоліл)- пропанова кислота

Основним джерелом α -амінокислот для живого організму служать білки. Багато α -амінокислот синтезуються і самим організмом. Але деякі

α -амінокислоти, необхідні для синтезу білків, синтезуватися організмом не можуть і повинні надходити ззовні. Такі амінокислоти називаються *незамінними* (валін, лейцин, ізолейцин, лізин, треонін, метионін, фенілаланін, триптофан). При деяких, найчастіше вроджених захворюваннях, перелік незамінних амінокислот збільшується. Наприклад, при фенілкетонурії людський організм не синтезує ще одну амінокислоту – тирозин, яка в організмі здорових людей одержується гідроксилюванням фенілаланіну.

Назви α -амінокислот утворюють від назв відповідних кислот і префіксів аміно-. Дуже широко користуються тривіальними назвами цих сполук. В таблиці наведені найважливіші представники амінокислот.

Добування. Гідролізом білків.

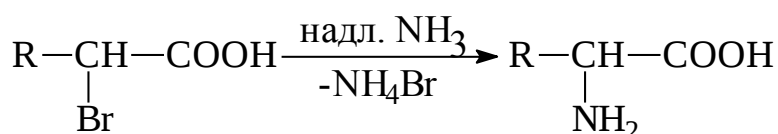
Використання для побудови білків людського організму тільки одного виду стереоізомерів α -амінокислот, а саме енантіомерів L-ряду, має важливе значення для формування просторової структури білків і прояву ними біологічної активності. З цим пов'язана стереоспецифічність дії ферментів. Макромолекули ферментів, побудовані із L- α -амінокислот, тобто із хірального матеріалу, в цілому являються хіральними і тому вступають у взаємодію тільки з тими субстратами, які також мають певну конфігурацію. α -Амінокислоти D-ряду називають інколи "неприродними", оскільки вони не використовуються для побудови білків людського організму. Отже, при гідролізі білка утворюється суміш L- α -амінокислот. Гідроліз протікає ступінчато, з утворенням простіших продуктів:

**Білок → Альбумози (пептони) → Поліпептиди → Дипептиди →
→ L- α -Амінокислоти.**

Амідні (пептидні) зв'язки здатні гідролізуватися як в кислому, так і в лужному середовищах. Широко використовують також ферментативний гідроліз, який каталізується *пептидазами*. В групі пептидаз є ферменти, які вибірково гідролізують пептидні зв'язки або всередині білкової молекули – *ендопептидази* або на кінці ланцюга – *екзопептидази*.

Добування із галогензаміщених кислот.

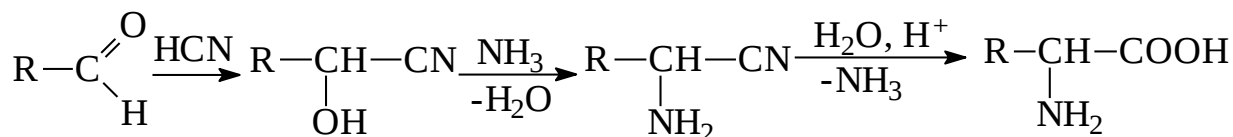
Амоноліз α -галогенкарбонових кислот:



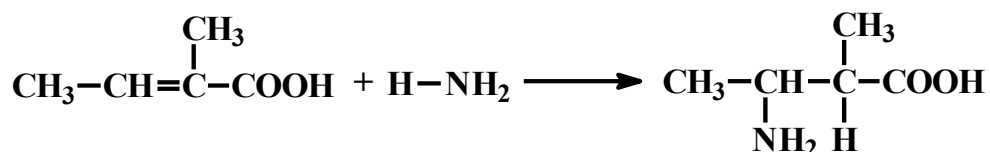
В організмі синтез α -амінокислот здійснюється з використанням метаболітів іншої хімічної природи (наприклад, кетоникислот або інших амінокислот).

Добування ціангідринним методом.

Ціангідринний метод Зелінського-Стаднікова:



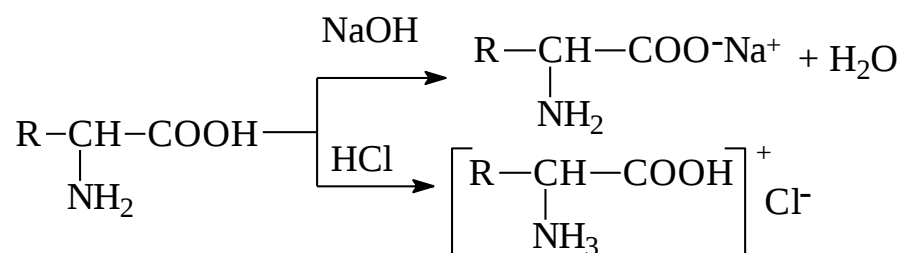
Добування приєднанням аміаку до ненасичених α,β -кислот.



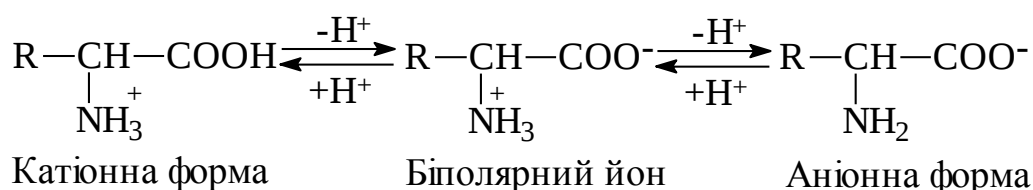
Фізичні та хімічні властивості амінокислот

Амфотерний характер. Поняття про біполярні іони.

Амінокислоти являються амфотерними сполуками. Це зумовлено наявністю в їх молекулах функціональних груп кислотного (COOH) і основного (NH_2) характеру. Тому амінокислоти утворюють солі як з лугами, так і з кислотами:



У водному розчині амінокислота існує у вигляді рівноважної суміші біполярного йону, катіонної і аніонної форми молекули. Положення рівноваги залежить від pH середовища.



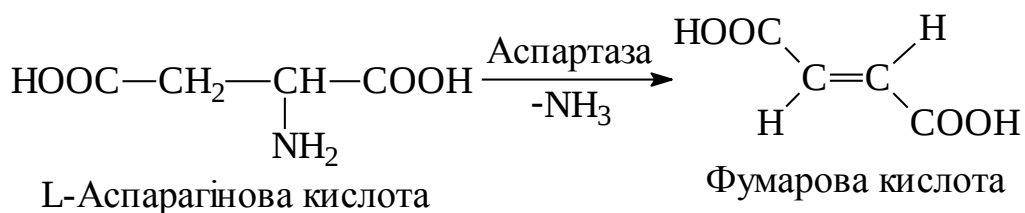
Загальним для всіх амінокислот являється переважання катіонних форм в сильнокислих (pH 1-2) і аніонних – в сильно-лужних (pH 13-14) середовищах.

Значення pH, при якому концентрація біполярних іонів максимальна, а мінімальні концентрації катіонних і аніонних форм амінокислоти рівні між собою, називається *ізоелектричною точкою* (IET). В ізоелектричній точці сумарний заряд молекули амінокислоти рівний 0, тому розчин амінокислоти за даних умов не проводить електричний струм. Для кожної амінокислоти значення IET є індивідуальним.

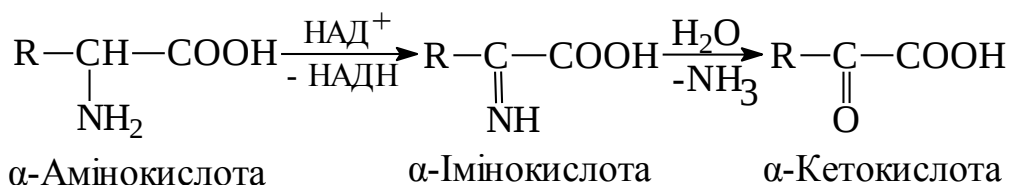
Реакції за аміногрупою.

Солеутворення із мінеральними кислотами. Див. питання амфотерності.

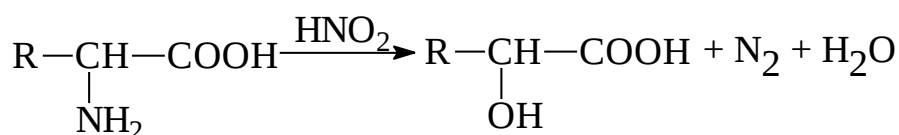
Реакція дезамінування. Важливою є реакція дезамінування, з допомогою якої знижується надлишок α-амінокислот в організмі. Дезамінування може бути неокиснювальним (бактерії, гриби) і окиснювальним. Втрата аміногрупи без участі кисню відбувається під дією ферментів з утворенням α,β-ненасичених кислот:



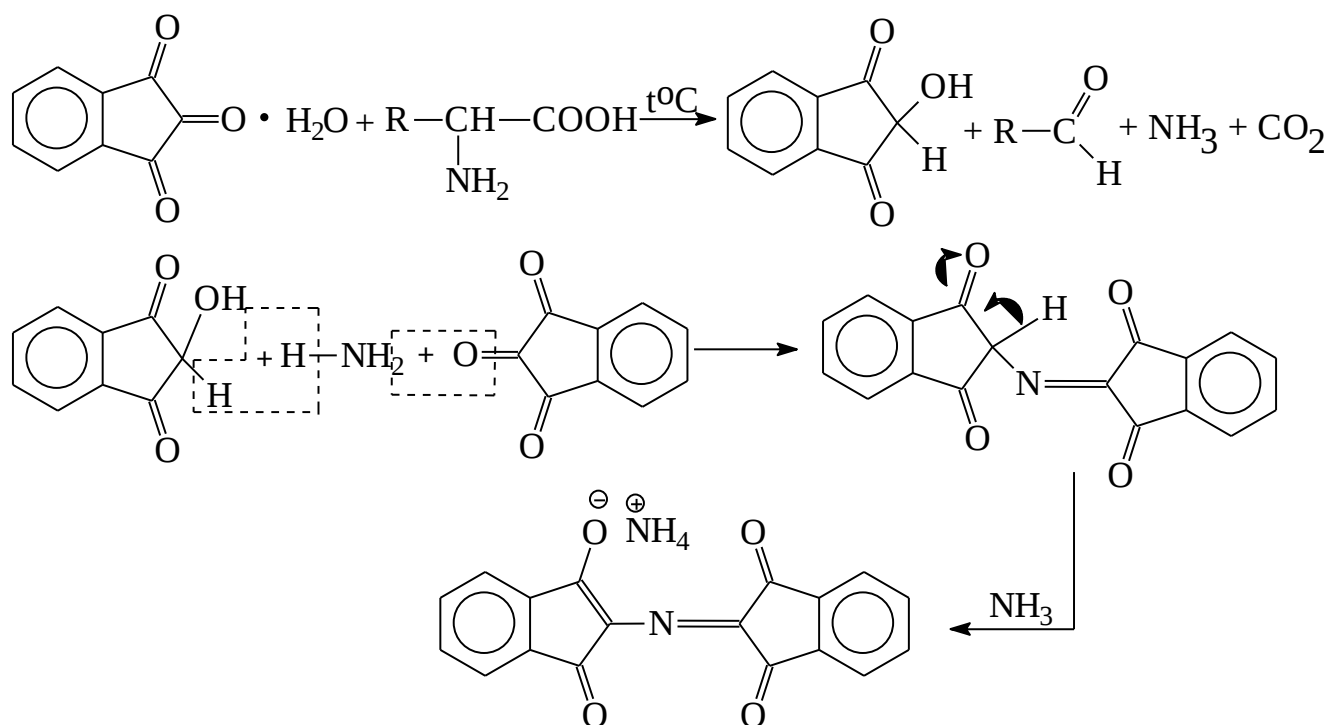
Окиснювальне дезамінування відбувається з участю ферментів оксидаз і коферменту НАД⁺.



Поза організмом дезамінування відбувається під дією нітритної кислоти.



Для α -амінокислот також є характерною «нінгідринова проба», в результаті якої утворюється барвник фіалкового кольору.

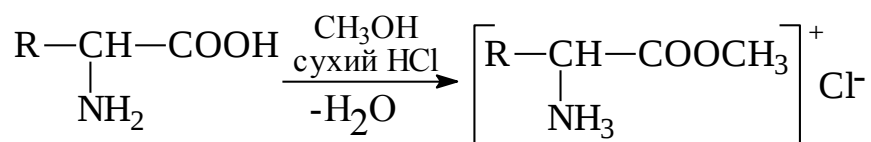


Реакції за карбоксильною групою.

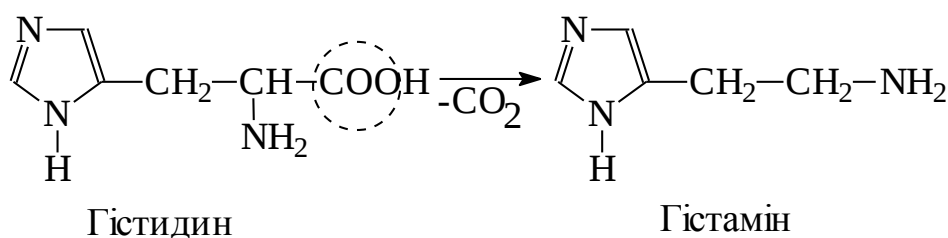
Солеутворення із активними металами, оксидами металів й лугами.

Див. питання амфотерності.

Утворення естерів. При естерифікації α -амінокислот спиртами в присутності кислотного каталізатора (газоподібний HCl) утворюються естери.

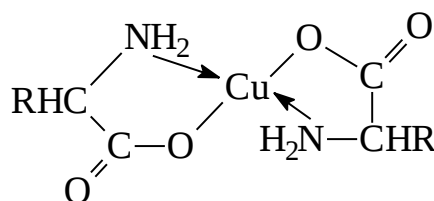


Реакції декарбоксилювання. α -Амінокислоти містять біля одного й того ж атома Карбону дві електроноакцепторні групи (NH_2 і COOH), у зв'язку з чим легко декарбоксилюються. В організмі ця реакція проходить з участю ферментів декарбоксилази, утворюючи біогенні аміни. Наприклад, при декарбоксилюванні гістидину, утворюється біогенний амін – гістамін.



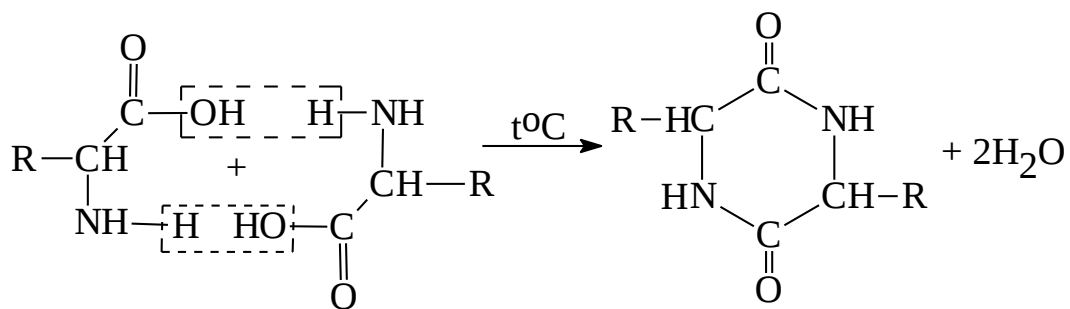
Утворення комплексних сполук з важкими металами.

α -Амінокислоти утворюють з основами звичайні солі, а з катіонами важких металів – внутрішньокмплесні (хелатні) солі.

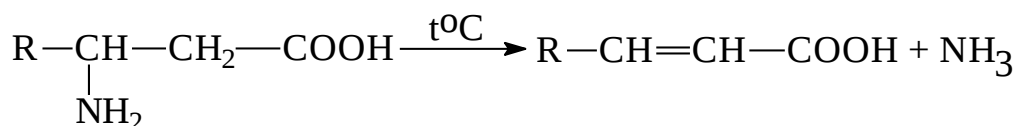


Реакції, які відрізняють α , β , γ -амінокислоти.

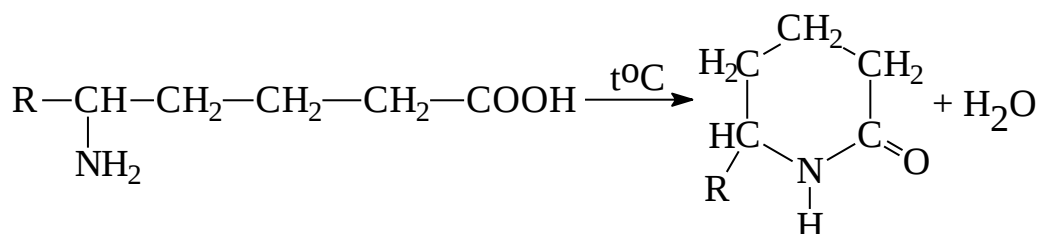
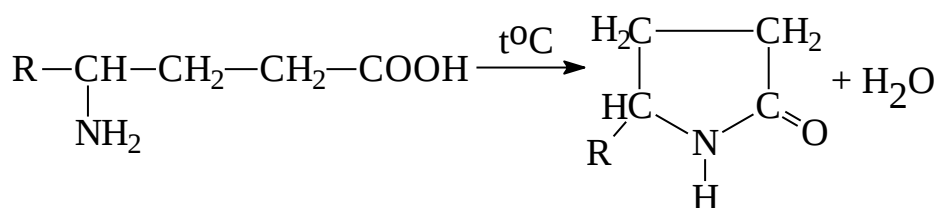
1. При нагріванні α -амінокислот утворюються циклічні аміді – дикетопіперазини.



2. При нагріванні β -амінокислот утворюються ненасичені кислоти.



3. При нагріванні γ - і δ -амінокислот утворюються внутрішньомолекулярні циклічні аміді – лактами.

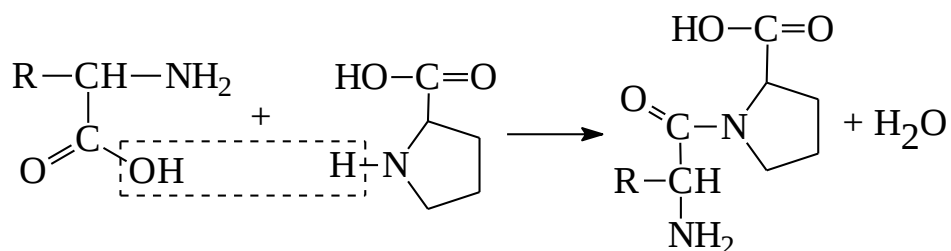


Пептидний зв'язок. Встановлення будови поліпептидів, їх синтез.

α -Амінокислоти, сполучаючись α -аміно- і карбоксильними групами, утворюють ланцюги різної довжини, які дістали назву *пептидів*.



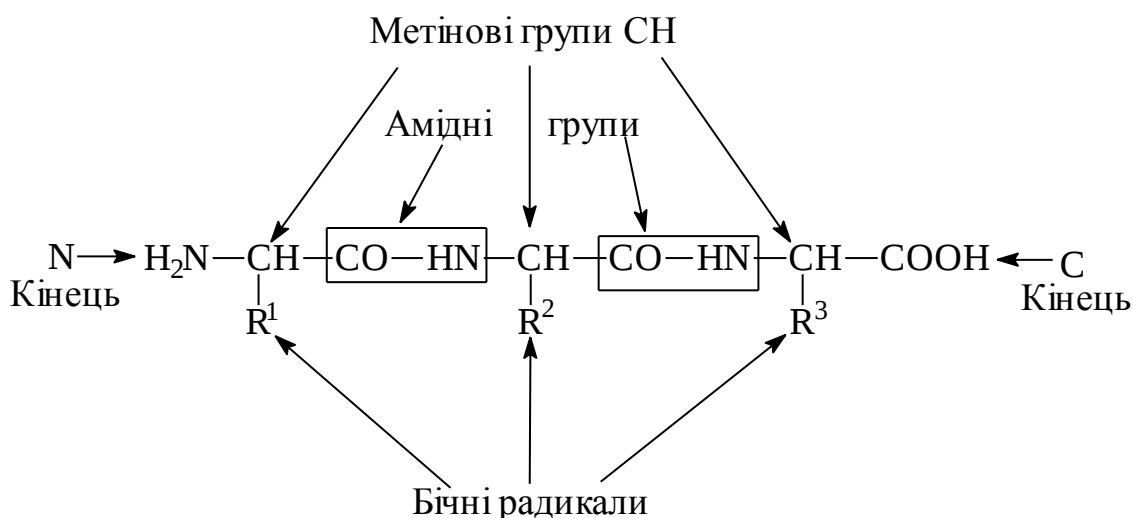
Слід відзначити, що амінокислоти, які містять вторинну аміногрупу (наприклад, пролін), утворюють «нетиповий» пептидний зв'язок, який не має в своєму складі атому Гідрогену.



Будова поліамідного ланцюга однакова для різноманітних пептидів і білків. Цей ланцюг має нерозгалужену будову із амідних і метинових груп. Пептидні та білкові ланцюги прийнято записувати з N-кінця.

Амінокислотний склад білків визначається шляхом аналізу пептидних і білкових гідролізатів, в основному, хроматографічними методами.

В даний час розроблена стратегія синтезу пептидів, яка полягає у використанні на відповідних етапах захисту (блокування) одних і активації інших функціональних груп. Активними повинні бути функціональні групи, що утворюють амідний зв'язок, тобто карбоксильна група одної амінокислоти (1-й компонент) і аміногрупа другої амінокислоти (2-й компонент). Метод послідовного, «крок за кроком» нарощування ланцюга є правильним шляхом синтезу білків.



Першим прикладом синтезу біологічно активних пептидів було створення повної структури двох гормонів – окситоцину і вазопресину.

Великим успіхом був синтез інсуліну, здійснений одночасно в декількох країнах світу (1963-1965pp.).

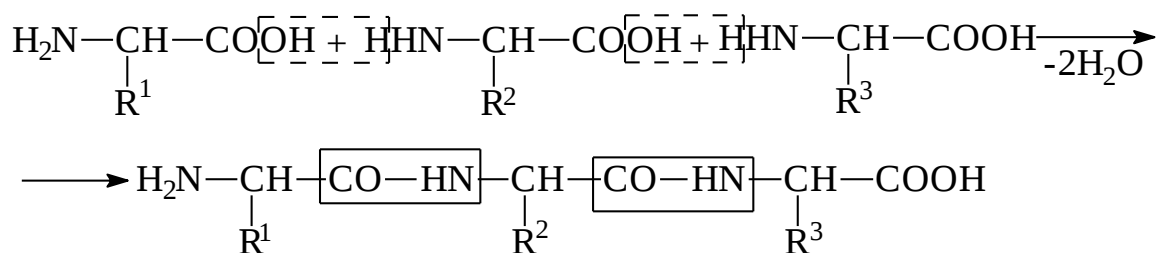
Поняття про білки

Білки – основа всього живого. Вони складають матеріальну основу хімічної діяльності клітин. Функції білків у природі універсальні. Серед них розрізняють ферменти (біокаталізатори), гормони, структурні білки (кератин, еластин, колаген), транспортні (гемоглобін, міоглобін), захисні (імуноглобуліни), токсичні (дифтерійний токсин) та інші.

Поліпептиди є основою первинної структури білка.

Білки – це високомолекулярні сполуки, побудовані із α -амінокислот. Із гідролізатів різних білків виділено понад 20 різних α -амінокислот. Молекулярна маса білків змінюється в широкому діапазоні і може досягти багатьох мільйонів.

Білкову макромолекулу можна представити як продукт поліконденсації α -амінокислот, що проходить з утворенням пептидного (амідного) зв'язку між молекулярними ланками.

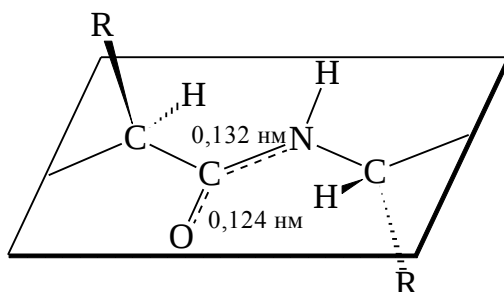


Амінокислотна послідовність, тобто порядок чергування α -амінокислотних залишків, складає **первинну структуру пептидів і білків**.

Для білків, крім первинної структури, характерні вищі рівні організації, а саме, **вторинна, третинна і четвертинна структури**.

Головне значення у формуванні вищих рівнів організації білкових речовин має їх первинна структура. Природа α -амінокислотних залишків і порядок їх сполучення визначають характер стабілізації вторинної,

третинної і четвертинної структур білка. В зв'язку з цим розгляд структури білка слід починати з вивчення електронної і просторової будови пептидної ланки білкового ланцюга.



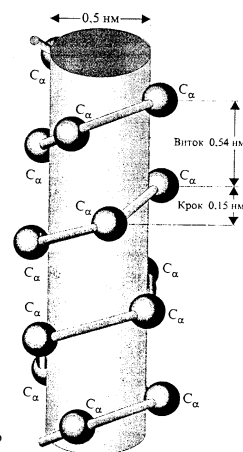
З позицій електронної будови пептидна група являє собою трицентрову p, π -спряжену систему.

Наявність плоскої спряженої системи утруднює обертання навколо зв'язку C–N. Таким чином, електронна будова визначає жорстку структуру пептидної групи. Поліпептидний ланцюг – це ряд розміщених під кутом одна до одної площин пептидних груп, з'єднаних між собою через α -Карбонові атоми зв'язками C_{α} –N і C_{α} –Csp². Обертання навколо цих одинарних зв'язків дуже обмежене. Таким чином, будова пептидної групи зумовлює структуру поліпептидного ланцюга в цілому.

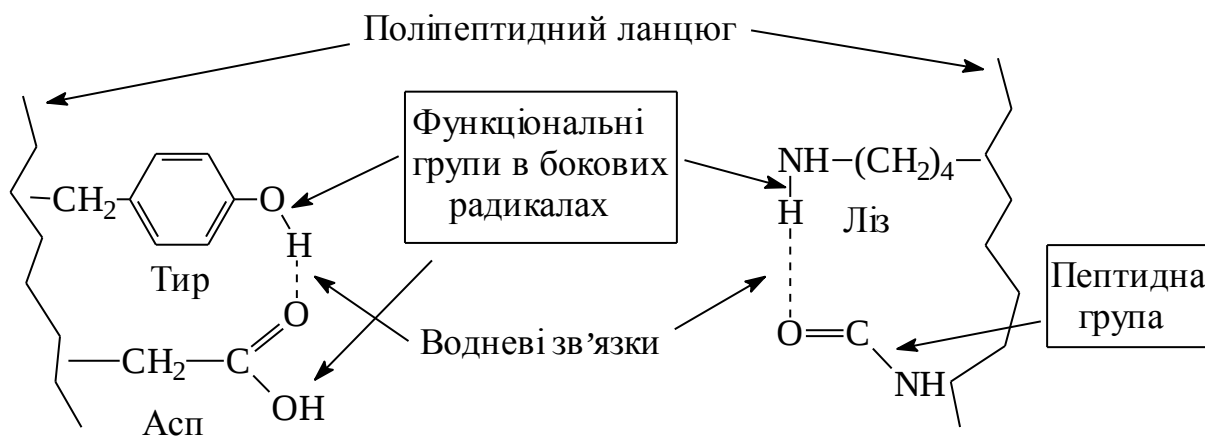
Враховуючи всі види обмежень вільного обертання навколо простих зв'язків Л.Полінг і Р.Корн (1950р.) показали, що для поліпептидного ланцюга однією із найвигідніших конформацій являється розміщення його в просторі у вигляді правозакрученої спіралі, названої α -спіраллю.

Головну роль в закріпленні такої конформації ланцюга відіграють водневі зв'язки. Вони напрямлені майже паралельно осі α -спіралі і утримують ланцюг в закрученому стані.

Вторинна структура закріплюється, як правило, групами близько розміщених в поліпептидному ланцюзі α -амінокислотних



залишків. Водневий зв'язок утворюється внаслідок взаємодії атома Гідрогену імінної групи (-NH-) однієї амінокислоти з Оксигеном карбонільної групи (-CO-) іншої кислоти.



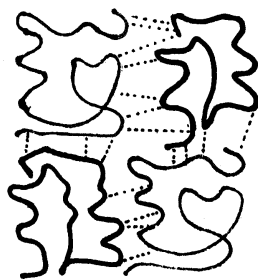
Третинна структура білка

Поліпептидний ланцюг, маючи елементи вторинної структури, здатний укладатися певним чином у просторі, тобто набуває третинної структури. При цьому, у взаємодію вступають бічні радикали α -амінокислотних залишків, які знаходяться в лінійному поліпептидному ланцюгу на значній віддалі один від одного, але зближені в просторі за рахунок вигинів цього ланцюга.

Між вторинною і третинною структурами білкових ланцюгів важко провести чітку межу. Як вторинна, так і третинна структура – це упорядковане розміщення в просторі поліпептидного ланцюга. Різниця між ними зводиться, головним чином, до способу стабілізації просторової форми макромолекулярних ланцюгів.

У формуванні вищого рівня організації – третинної структури – поряд з утворенням водневих зв'язків, приймають участь інші види взаємодії – електростатичні (йонні) та гідрофобні.

Четвертинна структура характерна для білкових формувань, які складаються із декількох поліпептидних ланцюгів.



Четвертинна структура білку

Декілька окремих поліпептидних ланцюгів можуть утворювати спільні комплекси або агрегати. При цьому кожний окремий ланцюг, зберігаючи характерну для нього первинну, вторинну і третинну структури, виступає в ролі субодиниці цього комплексу з вищим рівнем просторової організації – четвертинною структурою. Такий білковий комплекс виконує нову біологічну функцію, яка не властива окремо взятим субодиницям.

Білки екстрагують із природного матеріалу водою, розчинами солей, лугів, кислот, водно-спиртовими розчинами. Одержаний таким чином продукт, містить значну кількість домішок. Для подальшого виділення та очистки білка розчин обробляють солями (висолювання), насичують спиртом або ацетоном, нейтралізують. При цьому виділяється відповідна фракція білка.

Очищені білки, в більшості випадків, являють собою білий порошок або зберігають природну форму (наприклад, білки шерсті і шовку).

За формою молекул білки можна розділити на дві групи: фібрилярні (ниткоподібні) і глобулярні (кулеподібні). Фібрилярні білки, як правило, виконують структуроутворюючі функції, їх властивості (міцність, розтягування) залежать від методу укладки поліпептидних ланцюгів, тому

після виділення білки, як правило, зберігають природну форму. Прикладом фібрилярних білків можуть служити фіброїн шовку, кератини, колагени.

До другої групи відноситься більшість білків, які містяться в організмі людини. Для глобулярних білків характерна наявність ділянок з високою реакційною здатністю. Вони можуть бути каталітичними центрами ферментів або утворювати комплекси з іншими молекулами за рахунок близько розміщених одна до одної в просторі функціональних груп.

За фізико-хімічними властивостями та хімічним складом білки поділяють на прості (протеїни) і складні (протеїди).

Простими називаються такі білки, які при гідролізі розкладаються тільки на амінокислоти. Їх поділяють на гістони, протаміни, альбуміни, глобуліни, глутеліни, проламіни і протеноїди (склеропротеїни).

Гістони і протаміни мають основні властивості, зумовлені наявністю в їх складі великої кількості діаміномонокарбонових кислот. Містяться гістони і протаміни в зобній залозі, спермі та ікрі риб, а також протеїдах.

Альбуміни і глобуліни є в усіх тваринних і рослинних організмах. Вони становлять основну кількість білків цитоплазми. Співвідношення між альбумінами і глобулінами у здоровому організмі завжди стає і називається альбумін-глобуліновим коефіцієнтом.

Глутеліни і проламіни – це рослинні білки, характеризуються високим вмістом проліну і глутамінової кислоти.

Протеноїди – це білки опорних і покривних тканин.

До групи складних білків належать ті білки, які складаються з протеїнів і небілкової частини (простетичної групи). Залежно від хімічної природи простетичної групи складні білки поділяють на нуклеопротеїди, хромопротеїди, металопротеїди, ліпопротеїди, глікопротеїди і фосфопротеїди.

Багато білків розчинні у воді, лугах, кислотах, але нерозчинні в органічних розчинниках. В розчинах білки являють собою

високомолекулярні колоїди і проявляють багато властивостей колоїдних розчинів.

Оскільки білки містять амінні і карбоксильні групи, то вони являються амфотерними електролітами – в лужному розчині проявляють кислотні властивості, в кислому – основні. Тому при пропусканні електричного струму через лужний розчин білка його молекули будуть рухатись до аноду, а при пропусканні через кислий розчин – до катоду. Однак при певній реакції середовища (ізоелектрична точка) кількість додатніх і від'ємних зарядів у молекулі білка буде однаковою. Це одна з основних констант білка.

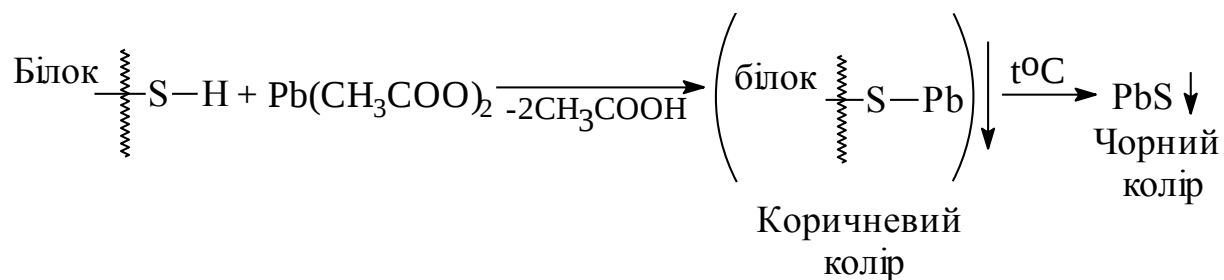
При дії на білок сильних кислот і лугів, високих температур і деяких інших факторів вони денатурують. Денатурацію білка можна, наприклад, спостерігати при варінні курячого яйця. При денатурації порушується структура білка, змінюються його фізико-хімічні властивості.

Термічна денатурація є незворотним процесом і призводить до втрати біологічних функцій білків. Прикладом термічної денатурації є «зсідання» яєчних білків при варінні яєць. При денатурації відбувається розрив водневих зв'язків, які стабілізують просторову форму білка. Денатурований білок втрачає розчинність, у результаті чого первісна просторова форма його не може бути відновленою. Денатурацію може також викликати утворення нерозчинних солей білків. Це відбувається при отруєнні солями важких металів (Меркурій, Плюмбум та інші). Як протиотруту, в таких випадках, застосовують білки з підвищеним вмістом кислотних груп, наприклад, яєчний альбумін. Виконуючи роль конкурента, ці білки зв'язують метали з утворенням нерозчинних солей, які виводяться з організму.

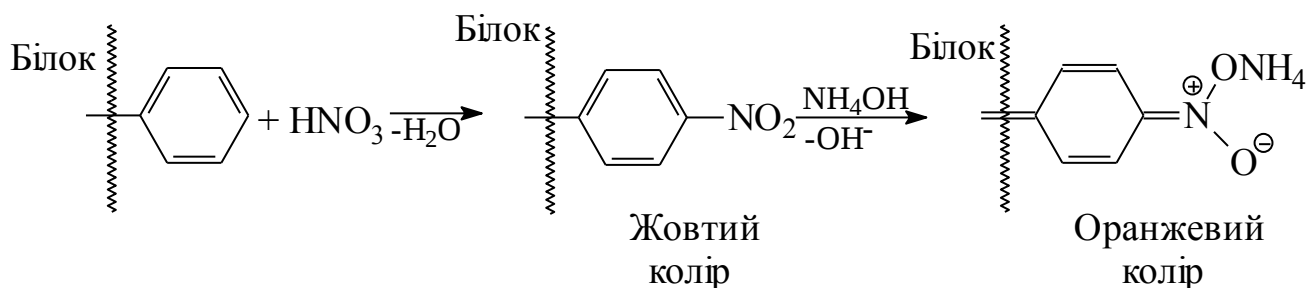
Якісні реакції на білок

Для білків характерні деякі кольорові реакції, завдяки наявності в їх молекулі певних угруповань і амінокислотних залишків:

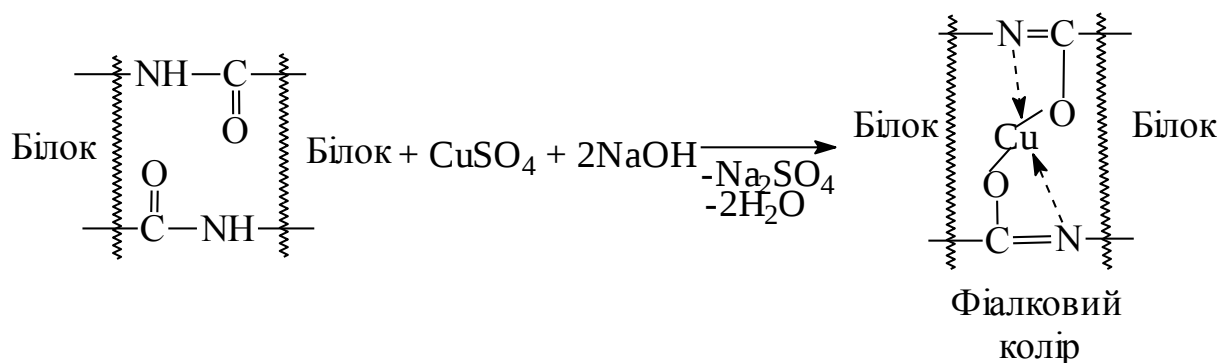
а) виявлення сульфурвмісних фрагментів за допомогою катіону плумбуму (II)



б) виявлення ароматичних фрагментів за допомогою нітрування.



в) виявлення пептидних зв'язків за допомогою катіону купруму (II)



Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань

для домашньої самопідготовки (тема № 10)

1. Амінокислоти. Номенклатура, класифікація амінокислот.
2. Добування гідролізом білків, із галогензаміщених кислот, приєднання аміаку до ненасичених α, β -кислот.

3. Добування амінокислот ціангідринним методом.
4. Фізичні та хімічні властивості амінокислот. Амфотерний характер. Поняття про біполярні іони.
5. Реакції амінокислот за аміногрупою.
6. Реакції амінокислот за карбоксильною групою.
7. Утворення комплексних сполук з важкими металами.
8. Реакції, які відрізняють α , β , γ - амінокислоти.
9. Пептидний зв'язок. Встановлення будови поліпептидів, їх синтез.
10. Поняття про білки. Якісні реакції на білок.
11. Амінокислоти – це:
 - а) аміни, що проявляють кислотні властивості;
 - б) кислоти, до складу яких входить Нітроген;
 - в) кислоти, що утворюються внаслідок розкладу амінів;
 - г) сполуки, що містять аміно- і карбонільну групу;
 - д) сполуки, що містять аміно- і карбоксильну групу.
12. Наявність аміногрупи в молекулі 2-амінопропанової кислоти порівняно з пропановою кислотою:
 - а) посилює кислотні властивості;
 - б) послаблює кислотні властивості;
 - в) понижує реакційну здатність;
 - г) послаблює С-Н кислотність;
 - д) не впливає на реакційну здатність.
13. Амінокислоти проявляють:
 - а) основні властивості;
 - б) оксидні властивості;
 - в) окисні властивості;
 - г) кислотні властивості;
 - д) амфотерні властивості.

14. Ненасичені кислоти утворюються при нагріванні:

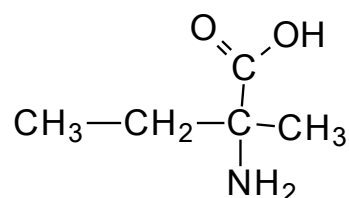
- а) α -амінокислот;
- б) β -амінокислот;
- в) γ -амінокислот;
- г) δ -амінокислот;
- д) будь-яких амінокислот.

15. Вторинна структура білка – це:

- а) послідовність β -амінокислот в поліпептидному ланцюзі;
- б) послідовність α -амінокислотних залишків в поліпептидному ланцюзі;
- в) укладання поліпептидного ланцюга у глобули чи витягнуті волокна, внаслідок міжмолекулярної взаємодії;
- г) упорядкована конформація поліпептидного ланцюга у формі спіралі, що утворюється при внутрішньомолекулярній взаємодії;
- д) укладання поліпептидного ланцюга у глобули чи витягнуті волокна, внаслідок внутрішньо-молекулярної взаємодії.

16. Назва даної сполуки по IUPAC:

- а) 3-аміно-3-метилбутанова кислота;
- б) 2-аміно-2-карбоксибутан;
- в) 3-аміно-3-карбоксибутан;
- г) 2-аміно-2-метилбутанова кислота;
- д) 2-карбоксибутиламін-2.



17. Лактами утворюються при нагріванні:

- а) α -амінокислот;
- б) β -амінокислот;
- в) γ -амінокислот;
- г) δ -амінокислот;
- д) будь-яких амінокислот.

18. Дикетопіперазини утворюються при нагріванні:

- а) α -амінокислот;
- б) β -амінокислот;
- в) γ -амінокислот;
- г) δ -амінокислот;
- д) будь-яких амінокислот.

19. Продовжити рівняння реакції:

3-Амінобутанова кислота + натрію гідрокарбонат $\rightarrow$

20. Продовжити рівняння реакції:

2,3-Диметил-2-бромобутанова кислота + аміак (надлишок) $\rightarrow$

21. Продовжити рівняння реакції:

2-Амінопропанова кислота + оксид магнію $\rightarrow$

22. Продовжити рівняння реакції:

Метіонін + 2-пропанол $\rightarrow$

23. Продовжити рівняння реакції:

Аланін + купруму (II) гідроксид $\rightarrow$

24. Продовжити рівняння реакції:

Валін + нітритна кислота $\rightarrow$

25. Продовжити рівняння реакції:

3-Аміно-2,4-диметилпентанова кислота (нагрівання) $\rightarrow$

26. Продовжити рівняння реакції:

2-Аміно-3-метилбутанова кислота (нагрівання) $\rightarrow$

27. Продовжити рівняння реакції:

3-Аміно-3-метилбутанова кислота (нагрівання) $\rightarrow$

28. Продовжити рівняння реакції:

5-Аміно-3,4-диметилгексанова кислота (нагрівання) $\rightarrow$

29. Продовжити рівняння реакції:

Триптофан + гідроксид калію $\rightarrow$

30. Написати рівняння реакцій синтезу амінокислоти ціангідринним методом із **3-оксобутанової кислоти**.

31. Продовжити рівняння реакції:

2-Аміно-3,4-диметилгексанова кислота (нагрівання) →

32. Продовжити рівняння реакції:

2-Амінопропанова кислота (нагрівання) →

33. Первинна структура білка. Схема утворення. Приклади.

34. Написати рівняння реакцій:

2-Метилпропаналь + HCN → + → + NH₃ → + H₂O, H⁺ →

35. Вторинна структура білка. Причини та загальна схема її утворення.

36. Написати рівняння реакцій синтезу **2-аміно-2,3-диметилбутанової кислоти** ціангідринним методом.

37. Написати рівняння реакцій синтезу **2-аміно-3,5-диметилгексанової кислоти** ціангідринним методом.

38. Написати рівняння реакції утворення дипептиду:

Аланін – пролін

39. Написати рівняння реакції утворення дипептиду:

Тирозин – гліцин

40. Написати рівняння реакції утворення дипептиду:

Пролін – пролін

41. Написати рівняння реакції утворення трипептиду:

Гліцин – аланін – пролін

42. Написати рівняння реакції утворення трипептиду:

Тирозин – тирозин – метіонін

43. Написати рівняння реакції утворення трипептиду:

Аланін – гліцин – пролін

44. Написати рівняння реакції утворення трипептиду:

Гліцин – пролін – тирозин

ВУГЛЕВОДИ

План лекції.

1. Класифікація, конфігурація моносахаридів. Глюкоза, фруктоза.
2. Глікозидний гідроксил (цикло-, оксо-таутомерія), α -, β -форми, епімери глюкози (маноза та галактоза).
3. Явище мутаротації та його пояснення.
4. Хімічні властивості моносахаридів: окиснення, відновлення, утворення озазонів при взаємодії із фенілгідразином, взаємодія із гідроксидом міді (II) (реактив Фелінга), реакції глікозидного гідроксила з оцтовим ангідридом, бродіння.
5. Формули Фішера, Хеуорса. Поширення вуглеводів у природі та їх значення в процесах життєдіяльності.
6. Дисахариди відновлюючі (мальтоза, целобіоза, лактоза) та невідновлюючі (сахароза).
7. Полісахариди (крохмаль, клітковина). Ступінчастий гідроліз полісахаридів. Естери целюлози.

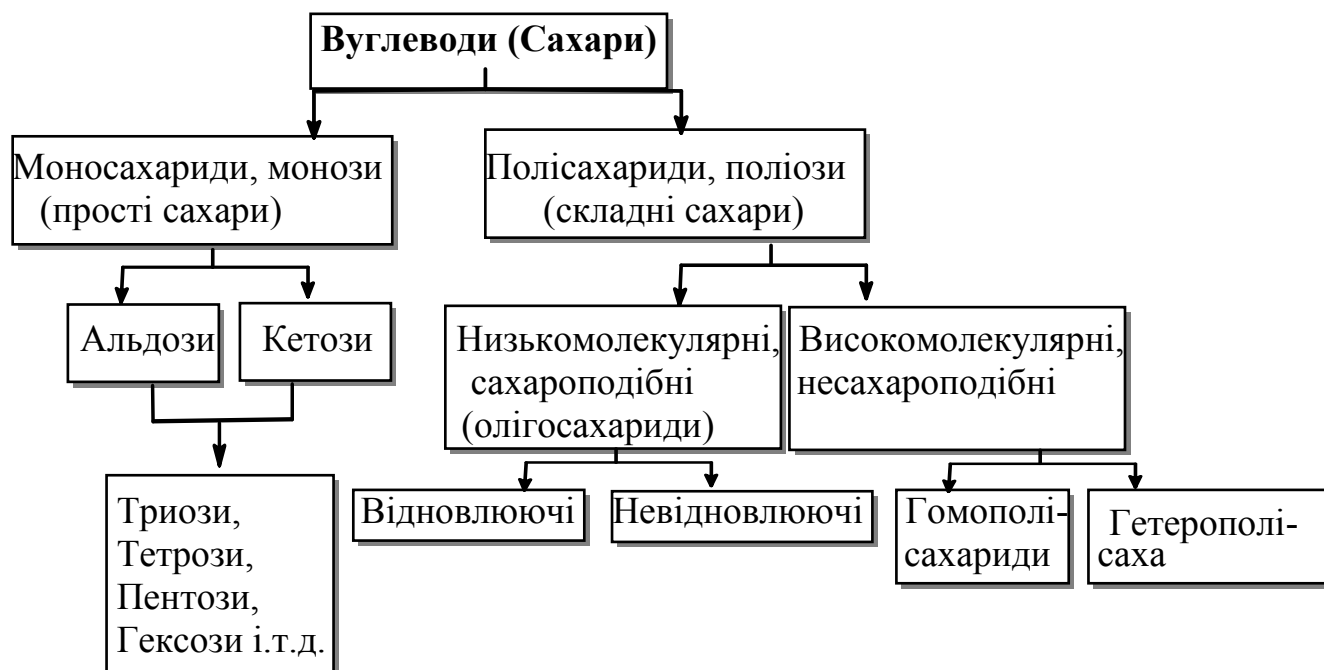
Класифікація, конфігурація моносахаридів. Глюкоза, фруктоза.

Вуглеводи складають групу сполук, що поділяються на мономерні (прості сахари) – моносахариди і продукти їх поліконденсації (складні сахари) – полісахариди.

За здатністю до гідролізу вуглеводи поділяють на :

- моносахариди (монози, прості сахари), які не гідролізують з утворенням простіших вуглеводів.
- полісахариди, (поліози, складні сахари), які гідролізують до моноз.

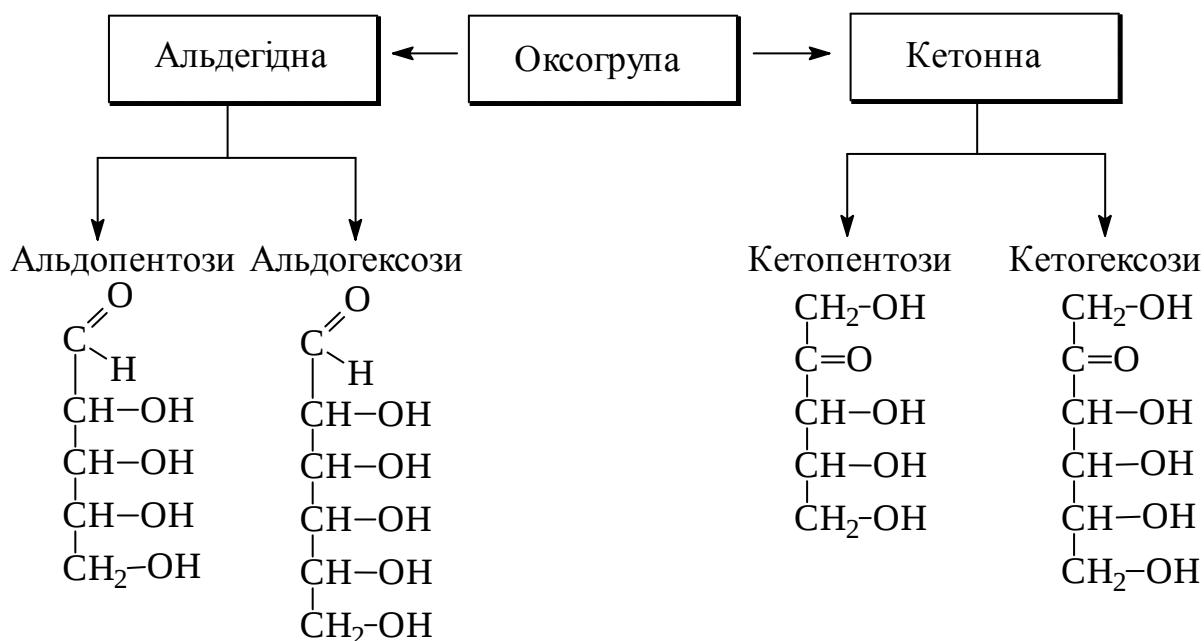
Класифікація вуглеводів



В свою чергу, моносахариди класифікують за двома ознаками:

– за природою оксогрупи. Моносахариди, які містять альдегідну групу, відносять до альдоз, а ті, що містять кетонну групу – до кетоз.

– за довжиною карбонового ланцюга. В залежності від кількості атомів Карбону в молекулі монози поділяють на тріози, тетрози, пентози, гексози тощо. В природі найпоширенішими є пентози і гексози.



Полісахариди, відповідно до їх будови, поділяють на :

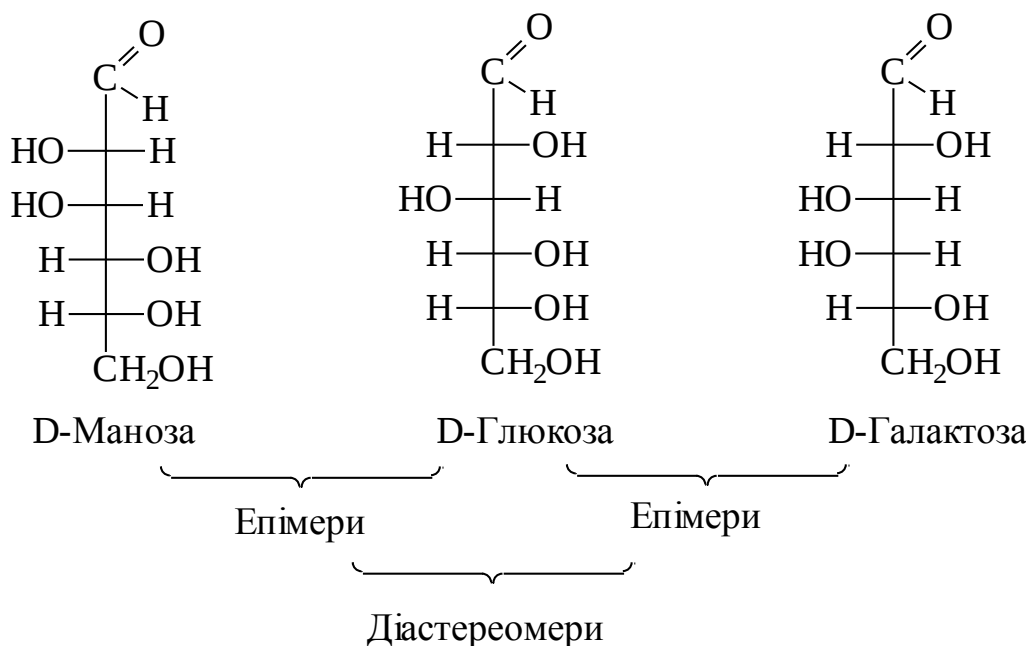
– олігосахариди (низькомолекулярні, сахароподібні полісахариди) гідролізуються з утворенням від двох до десяти молекул моносахаридів («олігос» – небагато). За здатністю проявляти відновні властивості олігосахариди поділяють на відновні та невідновні.

– вищі полісахариди (несахароподібні), молекули яких гідролізують з утворенням більше десяти молекул моносахаридів.

Оліго- і полісахариди, молекули яких побудовані з мономерів одного типу відносять до гомооліго- або гомополісахаридів, а ті, що побудовані із різних моносахаридів відносять до гетерооліго- чи гетерополісахаридів.

Глікозидний гідроксил (цикло-, оксо-таутомерія), α -, β -форми, епімери глюкози (маноза та галактоза).

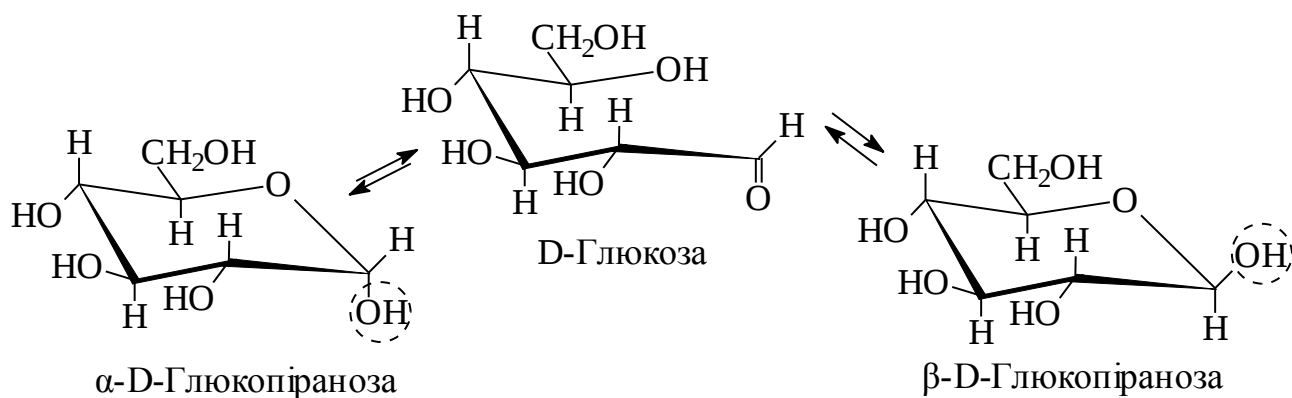
Якщо стереоізомери моносахариду мають однакову послідовність зв'язків між атомами, але відрізняються конфігурацією, тобто просторовим розміщенням замісників біля одного або декількох атомів Карбону, то вони являються *діастереомерами*. У діастереомерів спостерігається відмінність фізичних і хімічних властивостей.



Діастереомери, які відрізняються конфігурацією тільки одного атома Карбону, називаються *епімерами*.

Моносахариди можуть існувати в циклічній формі.

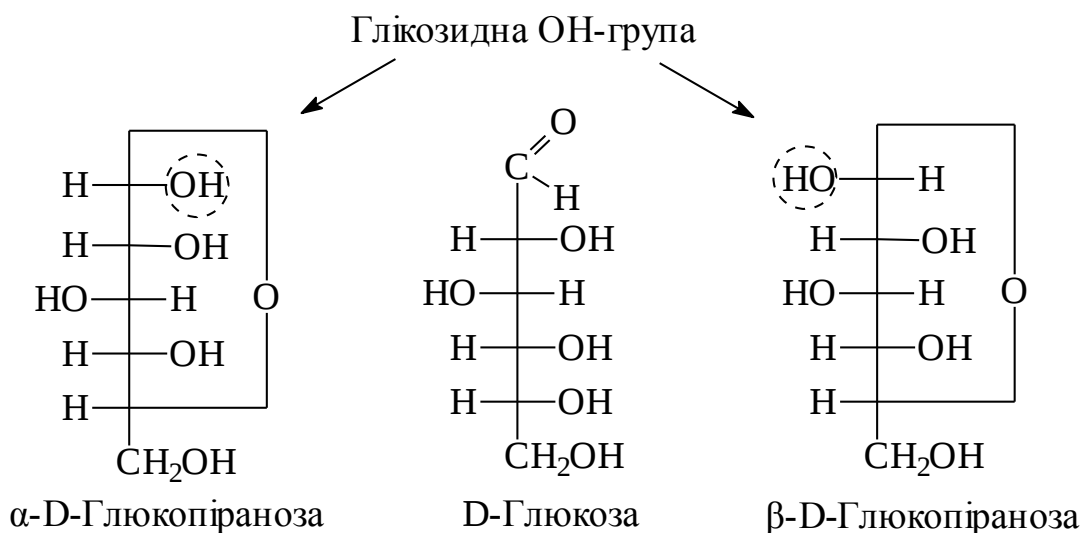
В довгих карбонових ланцюгах обертання може відбуватись навколо декількох С-С зв'язків. П'яти- і шестикарбонові ланцюги мають клешнеподібну конформацію. Наслідком такої конформації являється можливість зближення в просторі двох функціональних груп - альдегідної (або кетонної) і гідроксильної біля С-4 або С-5. За рахунок їх внутрішньомолекулярної взаємодії, за механізмом нуклеофільного приєднання, утворюється циклічний напівацеталь.



В циклічній формі виникає додатковий центр хіральності, так як атом Карбону, що раніше входив в оксогрупу, стає асиметричним. Цей хіральний центр називають аномерним.

Якщо конфігурація аномерного хірального центру співпадає з конфігурацією хірального атома Карбону з найбільшим номером, то такий стереоізомер називають *α-аномером*, якщо конфігурації цих двох хіральних центрів є протилежними – *β-аномером*.

Новоутворена при аномерному атомі Карбону гідроксильна група, на відміну від інших спиртових груп, називається *напівацетальною* або *глікозидною*. Вона є більш реакційноздатною порівняно з іншими гідроксильними групами.



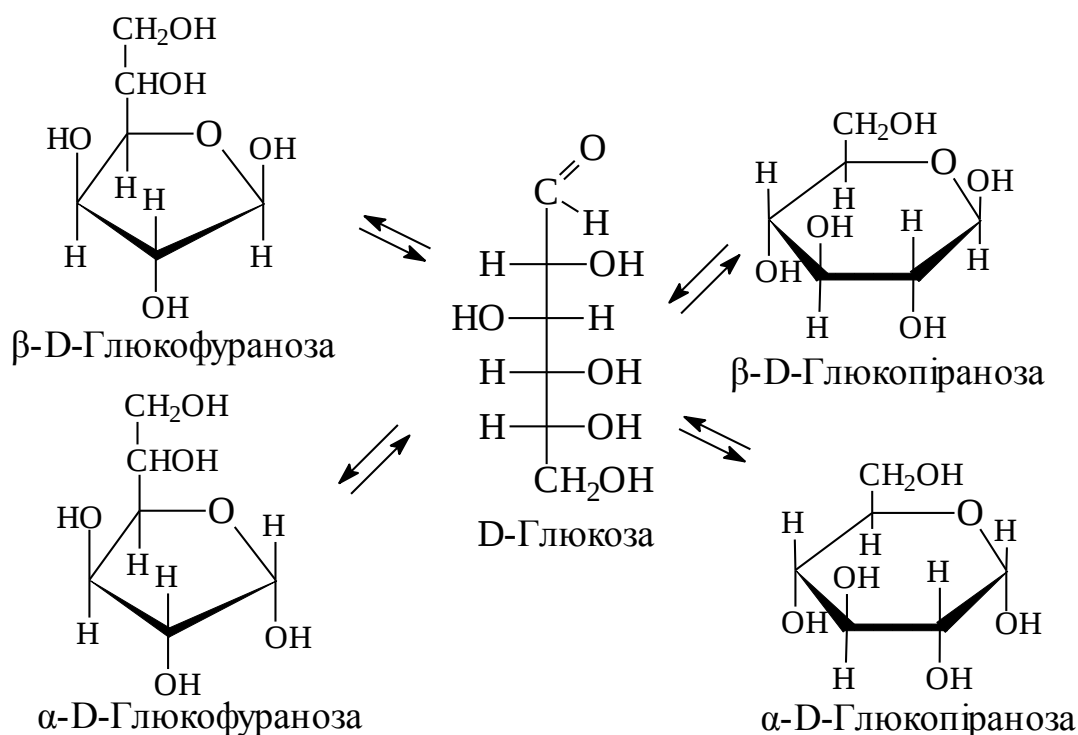
Якщо в реакцію вступає гідроксильна група біля C-4, то напівацеталь містить п'ятичленний цикл – *фуранозний*, а якщо біля C-5 – то *піранозний* цикл.

Явище мутаротації та його пояснення

У водних розчинах моносахариди здатні до таутомерії, тобто до існування у вигляді рівноважної суміші відкритої та циклічних форм. Такий вид таутомерії називається *кільцево-ланцюговою або цикло-оксо-таутомерією*. При цьому фуранозні цикли можуть через відкриту форму перетворюватися на піранозні чи навпаки, α -форми можуть переходити в β - і навпаки. Так, свіжоприготований розчин α -D-глюкози повертає площину вправо на 112° , розчин β -D-глюкози – вправо на 19° . При розчиненні однієї з цих форм у воді відбувається часткова ізомеризація (взаємоперетворення α - і β -аномерів, піранозних та фуранозних форм). Через деякий час досягається стан рівноваги при якому кут обертання площини плоскополяризованого світла становить $+52,7^\circ$.

Зміна з часом кута повороту площини поляризації світла розчинами вуглеводів називається *мутаротацією*.

Таутомерні форми D-глюкози



Положення рівноваги залежить від структури та стереохімії моносахариду, але не залежить від вихідної таутомерної форми даного вуглеводу.

Хімічні властивості моносахаридів

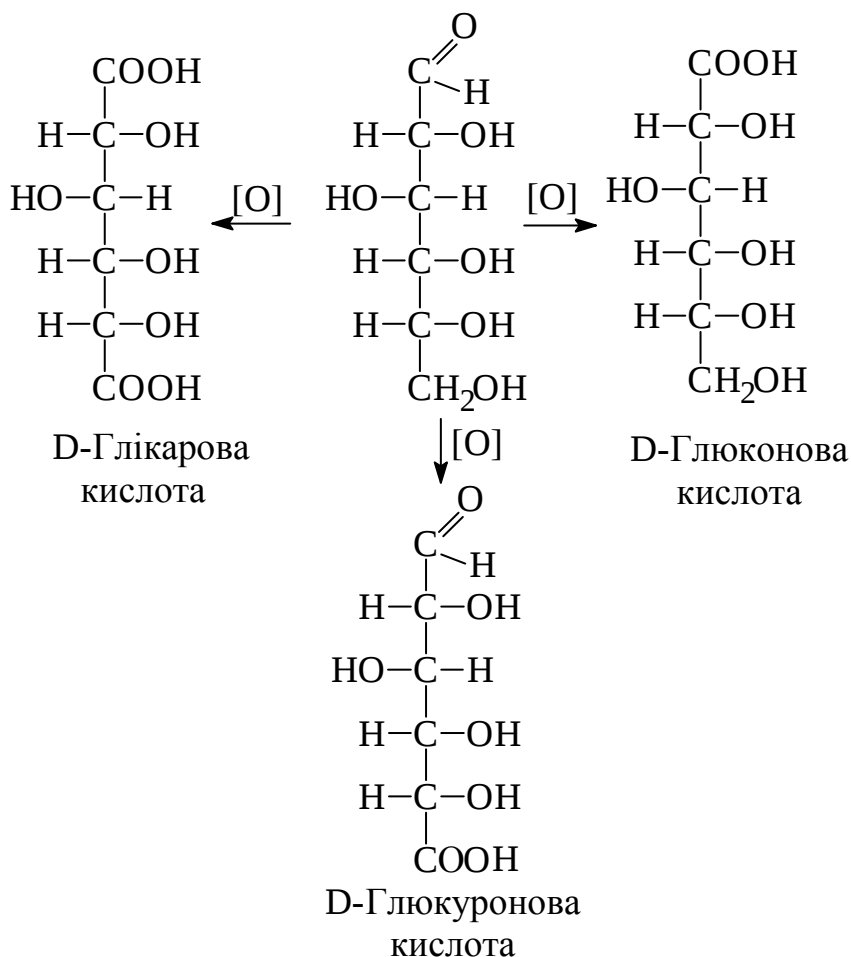
Окиснення моносахаридів.

Реакції *окиснення*. Залежно від умов окиснення моносахаридів утворюються різні продукти. Окиснення в лужному середовищі, як правило, супроводжується руйнуванням карбонового ланцюга молекули моносахариду. Окиснення в нейтральному або кислому середовищі дозволяє зберегти карбоновий ланцюг.

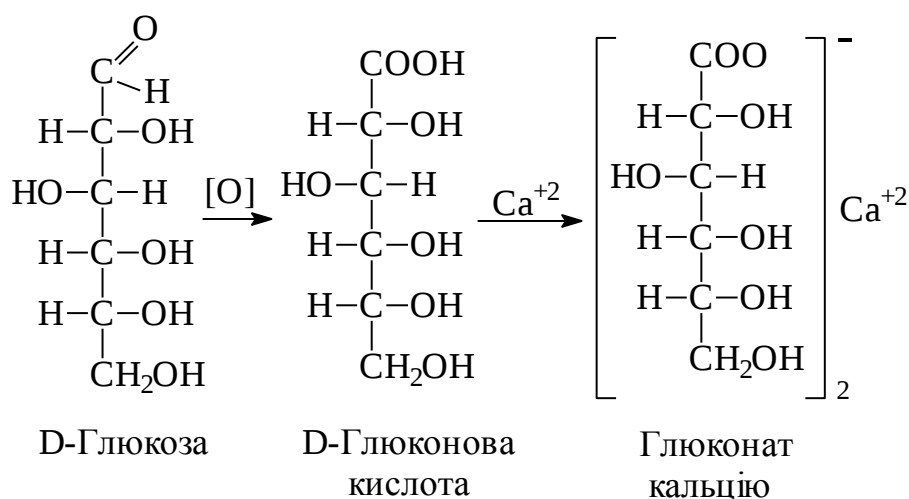
Окисненням альдоз без деструкції їх молекул, залежно від умов реакції, одержують різні кислоти. При використанні м'яких окисників типу бромної води, реактива Фелінга чи Толленса або розведеної нітратної кислоти окисненню піддається тільки альдегідна група і утворюються гліконові кислоти. Сильніші окисники (конц. HNO₃) окиснюють як

альдегідну, так і первинну спиртову групу, що приводить до одержання глікарових кислот.

Одержання глікуронових кислот в лабораторних умовах провести важко, хоча в природі ці кислоти дуже поширені і одержуються ферментативним окисненням.



При окисненні глюкози бромною водою в присутності крейди (для нейтралізації HBr , що виділяється) чи реактивом Фелінга при нагріванні з подальшою обробкою кальцій хлоридом одержують кальцієву сіль D-глюконової кислоти, яка в медицині використовується як засіб, що зупиняє легеневі, носові кровотечі.



Здатність глюкози окиснюватися, тобто проявляти відновлюючі властивості, використовується для виявлення її в біологічних рідинах. При цьому використовуються спеціальні окисні реагенти – реактив Толленса і фелінгова рідина (реактив Фелінга). Кожний із цих реактивів містить катіон металу, який відновлюється глюкозою.

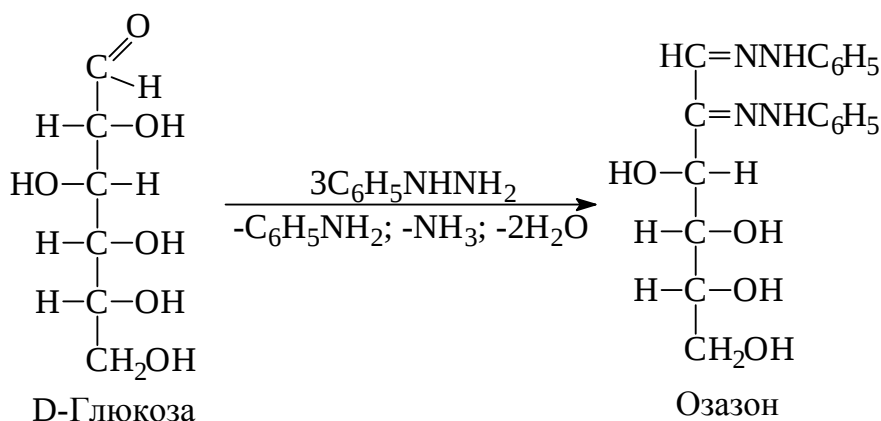
Відновлення моносахаридів.

Відновлення моносахаридів проводять воднем в присутності каталізатора – металу (паладій, нікель). Загальні назви спиртів мають закінчення “іт”. Наприклад, при відновленні D-ксилози одержують спирт – D-ксиліт.

Шестиатомні спирти – сорбіт, дульцит і маніт – отримуються відповідно відновленням глюкози, галактози і манози. Відновлення глюкози в сорбіт являється однією із стадій промислового одержання аскорбінової кислоти (вітаміну C).

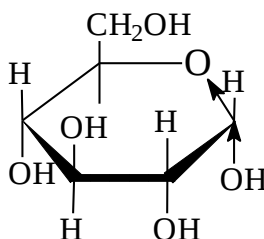
Утворення озазонів при взаємодії із фенілгіdraзином.

Утворення озазонів. При нагріванні моносахаридів з фенілгіdraзином у молярному співвідношенні 1:3 утворюються біс(фенілгіdraзони), що дістали назву *озазони*.

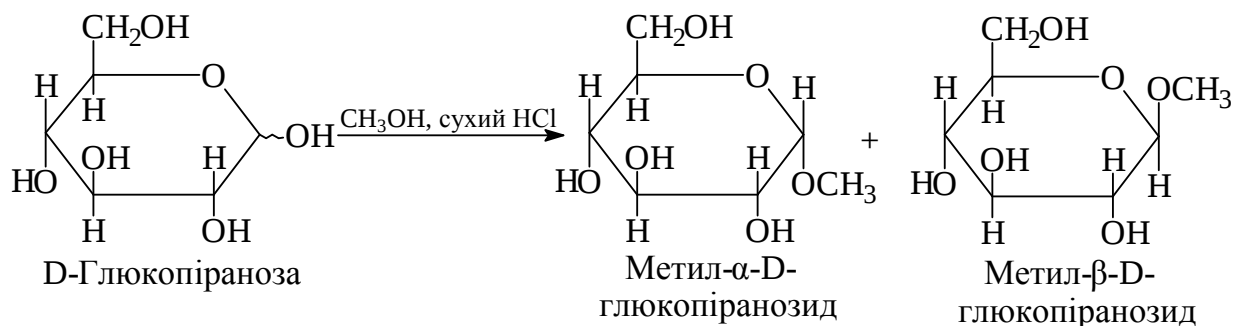


Реакції глікозидного гідроксилу.

Глікозидна гідроксигрупа відрізняється підвищеною реакційною здатністю порівняно з іншими (спиртовими) гідроксилами. Це зумовлено електроноакцепторним впливом атома Оксигену, за рахунок якого збільшується полярність зв'язку між атомом Карбону і глікозидною гідроксигрупою:



Так, при алкілюванні глюкози слабким алкілюючим агентом CH_3OH в умовах кислотного каталізу утворюються похідні тільки по глікозидній OH-групі – циклічні ацеталі, які називаються *глікозидами*.



Глікозиди — похідні моносахаридів, у молекулах яких атом Гідрогену глікозидного гідроксилу заміщений вуглеводневим радикалом, або складнішим замісником – *агліконом*. В залежності від того, який атом

Розрізняють різні види бродіння:

а) Спиртове



Етиловий спирт

б) Маслянокисле



Масляна кислота

в) Молочнокисле

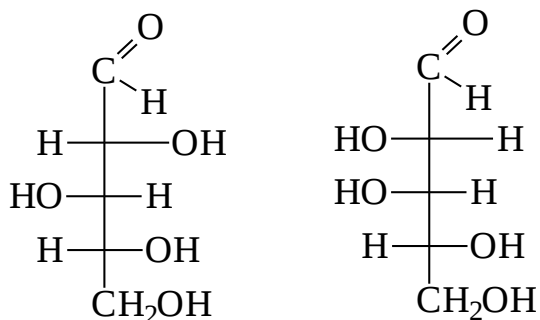


Молочна кислота

В організмах вищих тварин безперервно проходять процеси біохімічного розщеплення і синтезу моносахаридів. При м'язовому скороченні, в результаті розщеплення вуглеводів, утворюється молочна кислота. Цей процес називається *гліколізом*

Формули Фішера, Хеуорса. Поширення вуглеводів у природі та їх значення в процесах життєдіяльності.

Для зображення стереоізомерів моносахаридів використовуються *проекційні формули Фішера*.

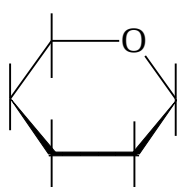


D(+)-Ксилоза

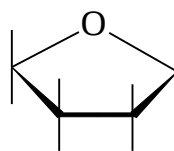
D(-)-Ліксоза

Формули Фішера незручні для зображення оксидного циклу, тому моносахариди в циклічній формі прийнято записувати *формулами Хеуорса*.

Формули Хеурса – це наближене до просторового зображення циклічного сахару, в якому кільце представлене у вигляді плоского багатокутника. Атом Оксигену розміщують у правому верхньому куті піранозної або вверху фуранозної форми, а зв'язки С–С розміщені до спостерігача позначають потовщеними лініями.



Піраноза

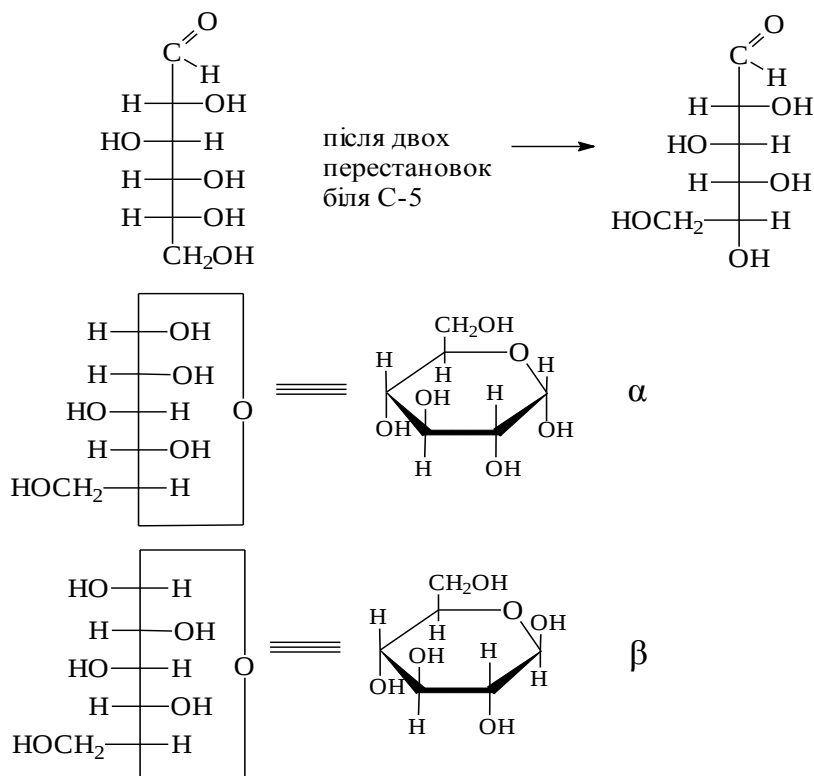


Фураноза

Розглянемо правила переходу від проекційних формул Фішера до формул Хеурса на прикладі утворення піранозного циклу глюкози.

1. Проведемо парне число перестановок замісників біля С-5 з такою умовою, щоб знизу опинилася –ОН група.

2. Всі замісники, розміщені в проекції Фішера праворуч від лінії карбонового ланцюга, в формулах Хеурса розміщуються під площиною, ліворуч – над площиною.



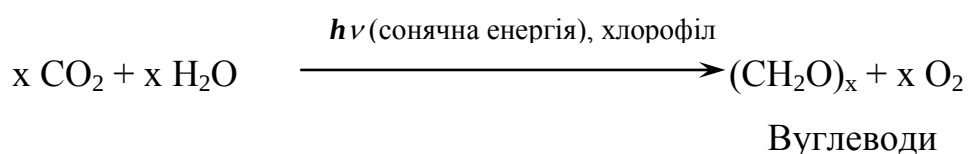
Вуглеводи складають основну масу органічних речовин нашої планети. Вони є складовою частиною всіх живих організмів, виконуючи цілий ряд життєво важливих функцій.

Одні вуглеводи відіграють роль «будівельного матеріалу», виконуючи структурну функцію (целюлоза), інші є джерелом резервної енергії (крохмаль, глікоген).

Вуглеводи є вихідним матеріалом для біосинтезу багатьох органічних сполук в живих організмах. Вони входять до складу гліколіпідів та глікопротеїнів, нуклеїнових кислот, що складають, як відомо, основу живої матерії.

Для людини і тварин вуглеводи є продуктами харчування з високою енергетичною цінністю. Вони є сировинною базою для текстильної, целюлозно-паперової, харчової, деревообробної та інших галузей промисловості.

Первинним джерелом вуглеводів для всіх живих організмів є *фотосинтез* – процес утворення рослинами вуглеводів із карбон (IV) оксиду і води з використанням енергії сонячного світла:



Продуктами фотосинтезу є глюкоза, фруктоза та інші прості вуглеводи, які використовуються рослинами, організмами тварин та людини для синтезу складніших вуглеводів — оліго- та полісахаридів (наприклад, сахарози, крохмалю, целюлози), а також сполук інших класів (амінокислот, ліпідів, стероїдів тощо).

Таким чином, вуглеводи виконують роль своєрідного хімічного «депо» енергії. Ця енергія звільняється в живих організмах в результаті метаболізму вуглеводів, що полягає з хімічної точки зору в їх окисненні.

Метаболізм вуглеводів:



Вуглеводи

Деяка кількість виділеної енергії перетворюється в тепло, а більша її частина – в нову хімічну форму — аденозинтрифосфат (АТФ), яка далі витрачається в процесах життєдіяльності (скорочення м'язів, передача нервового імпульсу і т. д.).

Дисахариди відновлюючі (мальтоза, целобіоза, лактоза) та невідновлюючі (сахароза).

Складні вуглеводи здатні гідролізуватися в кислому середовищі. Серед них виділяють групу більш низькомолекулярних сполук — олігосахаридів.

Олігосахаридами називаються вуглеводи, що гідролізують з утворенням 2-10-ти молекул моносахаридів. Олігосахариди є цукроподібними полісахаридами.

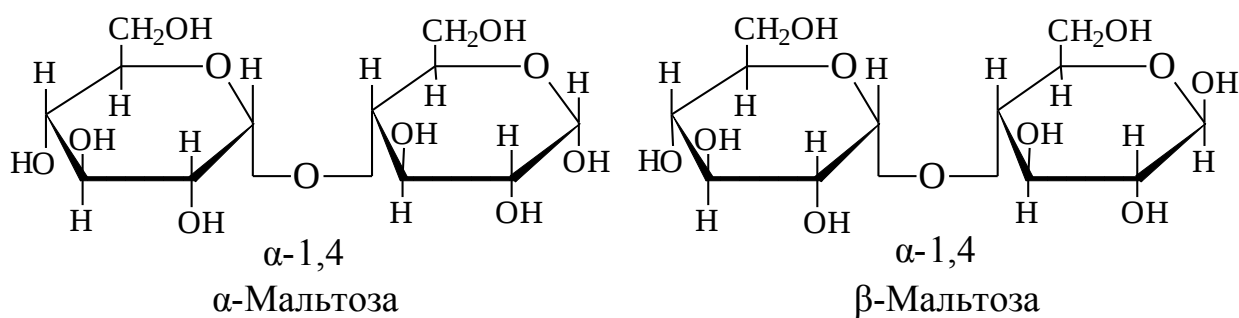
Залежно від числа молекул простих сахаридів, які утворюються при гідролізі олігосахариду, розрізняють дисахариди, трисахариди і т.п. Найбільше практичне значення мають дисахариди.

Дисахариди (біози) складаються із двох моносахаридних ланок однакової або різної природи, з'єднаних між собою глікозидним зв'язком. Дисахариди поділяються на відновні та невідновні.

У відновних дисахаридів глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальної (глікозидної) гідроксильної групи одного і будь-якої спиртової гідроксильної групи (частіше біля С-4) іншого моносахариду. При цьому, в молекулі залишається одна вільна напівацетальна гідроксильна група, внаслідок чого, дисахарид зберігає здатність до *цикло-оксотавтомерії*, а тому виявляє відновні властивості. У свіжоприготованих розчинах таких дисахаридів спостерігається явище

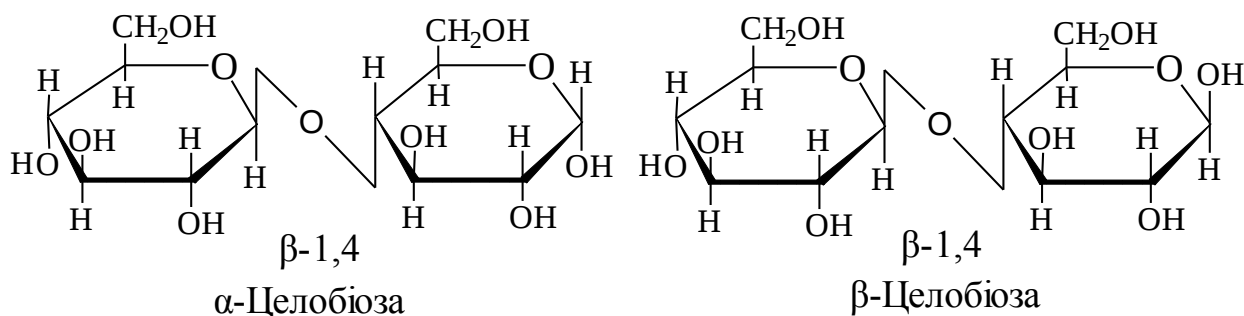
мутаротації. Представниками відновних дисахаридів є мальтоза, целобіоза та лактоза. Відновні дисахариди відновлюють реактиви Толленса і Фелінга.

Мальтоза (солодовий цукор). Мальтоза складається з двох залишків D-глюкопіранози, зв'язаних α -1,4-глікозидним зв'язком. При цьому залишок глюкози, аномерний атом Карбону якого бере участь в утворенні глікозидного зв'язку, знаходиться в α -формі, а залишок глюкози з вільною напівацетальною гідроксильною групою може мати α -конфігурацію (α -мальтоза) або β -конфігурацію (β -мальтоза).



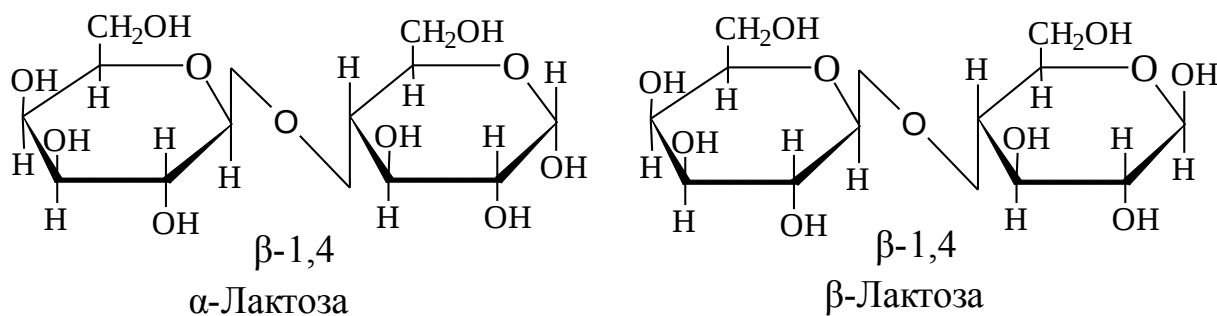
Мальтоза міститься у невеликих кількостях в деяких рослинах, утворюється при ферментативному гідролізі крохмалю. Вона легко розчиняється у воді, водні розчини солодкі на смак. В організмі людини мальтоза розщеплюється ферментом мальтазою до D-глюкози. Мальтоза є продуктом неповного гідролізу крохмалю.

Целобіоза. Молекула целобіози, як і мальтози, складається із двох залишків D-глюкопіранози, зв'язаних β -1,4-глікозидним зв'язком. Але, на відміну від мальтози, у молекулі целобіози залишок глюкози, напівацетальний гідроксил якого бере участь в утворенні глікозидного зв'язку, має β -конфігурацію. Залишок глюкози з вільною напівацетальною групою, аналогічно мальтозі, може мати α - та β -конфігурацію. У відповідності з цим розрізняють α - та β -целобіозу.



Целобіоза є безбарвною кристалічною речовиною, легко розчинною у воді. Вона не розщеплюється в організмі людини і тому не може бути використаною в якості продукту харчування. Целобіоза є продуктом неповного гідролізу целюлози.

Лактоза (молочний цукор). Молекула лактози складається з залишків D-галактопіранози та D-глюкопіранози, сполучених β -1,4-глікозидним зв'язком. В утворенні глікозидного зв'язку бере участь напівацетальний гідроксил D-галактопіранози, що має β -конфігурацію. Залишок D-глюкопіранози може мати α - та β -конфігурацію, у зв'язку з чим розрізняють α - та β -лактозу.

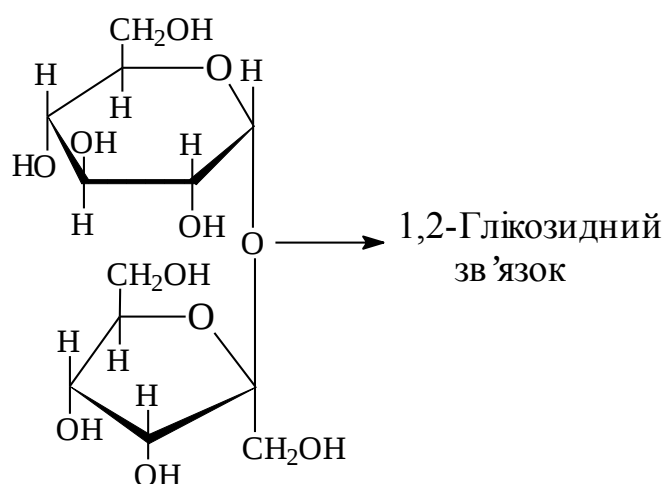


Лактоза міститься у молоці. Вона не піддається спиртовому бродінню, у 4-5 разів менш солодка, ніж сахароза. Лактоза виявляє низьку гігроскопічність, застосовується у фармації при виготовленні порошків і таблеток.

В молекулах невідновних дисахаридів глікозидний зв'язок утворюється за рахунок напівацетальних гідроксильних груп обидвох моносахаридів. Такі дисахариди не мають у своєму складі вільного напівацетального гідроксилу, тому в розчинах вони існують тільки в

циклічній формі, їх розчини не мутаротують і не виявляють відновних властивостей. Невідновні дисахариди не дають реакцій по альдегідній групі та глікозидному гідроксилу. Вони здатні лише до утворення етерів та естерів. Представником невідновних дисахаридів є сахароза.

Сахароза (тростниковий або буряковий цукор). Молекула сахарози складається із залишків D-глюкози і D-фруктози. Глікозидний зв'язок між α -D-глюкопіранозою і β -D-фруктофуранозою утворюється за рахунок напівацетальних гідроксилів обидвох молекул.



Сахароза являє собою безбарвну кристалічну речовину, добре розчиняється у воді, має солодкий смак. Розчини сахарози не піддаються мутаротації та не відновлюють реактиви Фелінга і Толленса.

Під дією мінеральних кислот при нагріванні сахароза гідролізується з утворенням суміші D-глюкози і D-фруктози. У зв'язку зі зміною в процесі гідролізу сахарози знаку *питомого обертання*, гідроліз сахарози дістав назву *інверсії*. Тому суміш рівних кількостей D-глюкози і D-фруктози, що утворюється в процесі гідролізу сахарози, називається *інвертним цукром*. Інвертний цукор є основною складовою частиною бджолиного меду.

Сахароза міститься у цукровій тростині та цукровому буряці (17-20%), з яких її добувають у промисловості. У фармації сахароза застосовується для виготовлення порошків, сиропів, мікстур.

Полісахариди (крохмаль, клітковина)

До полісахаридів відносять сполуки, молекули яких містять більше десяти моносахаридних ланок, сполучених О-глікозидним зв'язком.

Найчастіше полісахариди складаються з декількох сотень і, навіть, тисяч моносахаридних залишків, які утворюють лінійні або розгалуджені полімерні ланцюги. На кінці полісахаридного ланцюга знаходиться відновний залишок моносахариду, але, оскільки його частка у молекулі незначна, то полісахариди з великою молекулярною масою, практично, не виявляють відновні властивості.

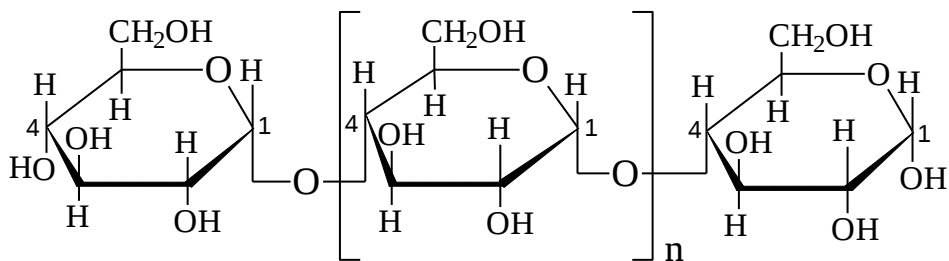
Якщо до складу полісахаридів входять залишки одного моносахариду, то їх називають *гомополісахаридами*.

Для гомополісахаридів використовують загальну назву *глікани*. До групи гомополісахаридів відноситься багато полісахаридів рослинного (крохмаль, целюлоза, пектинові речовини), тваринного (глікоген, хітин) і бактеріального (декстрини) походження.

Крохмаль - біла, аморфна, нерозчинна у воді речовина. У гарячій воді набухає і поступово розчиняється з утворенням колоїдного розчину, який при охолодженні перетворюється на клейстер. З йодом дає темно-синє забарвлення.

Крохмаль – продукт фотосинтезу, резервна поживна речовина, відкладається в різних органах рослин у вигляді зерен. Складаючись із залишків α -D-глюкози, зв'язаних між собою глікозидними зв'язками, крохмаль містить два полісахариди: *амілозу* (~25%) і *амілопектин* (~75%).

Амілоза має в основному лінійні макромолекули, в яких залишки α -D-глюкози зв'язані (як і в мальтозі) α -1,4-глікозидними зв'язками:

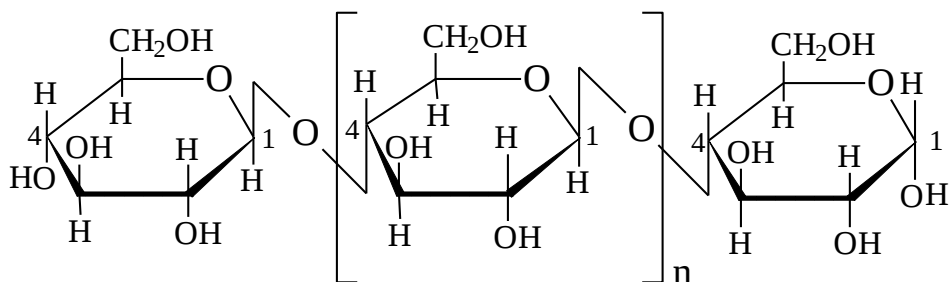


У крохмалі різних рослин ступінь поліконденсації для амілози коливається в межах 200-1000. Амілоза розчиняється в гарячій воді, з йодом дає темно-синє забарвлення.

Молекули амілопектину відрізняються від амілози значною розгалуженістю своїх ланцюгів. У місцях розгалуження залишки α -D-глюкози зв'язані не α -1,4-, а α -1,6-глікозидними зв'язками. Ступінь поліконденсації для амілопектину 600-6000, але може досягати до 36000. У воді утворює клейстер, з йодом дає слабке фіолетове забарвлення.

Крохмаль служить основним джерелом вуглеводів у харчовому раціоні людини. Фермент амілаза, який міститься у слині, розщеплює α -глікозидні зв'язки крохмалю до декстринів і частково до мальтози, подальший розпад яких до глюкози відбувається у кишечнику. У фармації крохмаль використовується у виробництві пігулок, а також для виготовлення присипок і паст.

Целюлоза (клітковина) – високомолекулярний полісахарид, побудований із залишків β -D-глюкози, зв'язаних між собою β -1, 4 – глікозидними зв'язками:

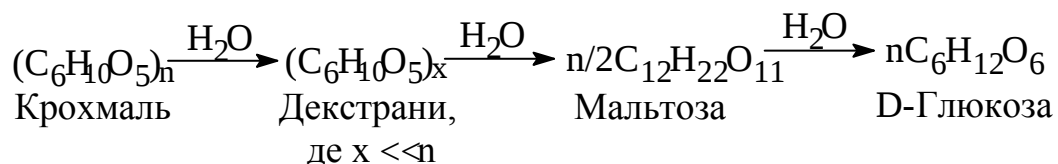


Целюлоза – широко розповсюджений у природі полісахарид, який є складовою частиною оболонок рослинних клітин. До складу деревини входить від 50 до 70%, а до складу бавовни – 98% целюлози.

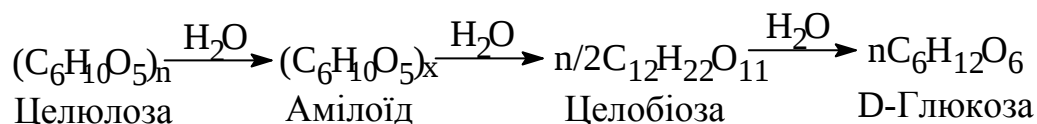
Ниткоподібні молекули целюлози, орієнтуючись паралельно одна одній, укладаються в пучки, де між ними виникає багато водневих зв'язків в результаті взаємодії гідроксильних груп. Певна кількість пучків з'єднується у волокна. Ці особливості будови і є причиною нерозчинності целюлози у воді та органічних розчинниках (розчинник не може проникнути всередину пучка) та механічної міцності її волокон. Для целюлози існує ряд спеціальних розчинників, зокрема розчин діамінкупрум (I) гідроксиду (реактив Швейцера), з яким вона утворює комплексну сполуку типу купрум гліцерату. Концентрована сульфатна кислота перетворює целюлозу в *амілоїд* (частково гідролізована целюлоза), що використовують при виготовленні пергаментного паперу.

Ступінчастий гідроліз полісахаридів.

У процесі гідролізу крохмалю можна виділити такі речовини:



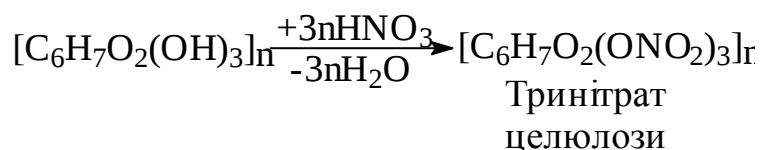
Гідроліз целюлози (кислотний або ферментативний) відбувається з утворенням ряду проміжних сполук і має велике значення у виробництві етанолу (гідролізного):



Людина та вищі тварини не мають ферменту, котрий гідролізував би β-глікозидні зв'язки целюлози, проте вона є необхідним баластним компонентом їжі, що поліпшує травлення.

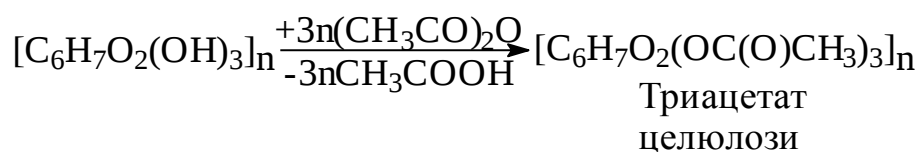
Естери целюлози.

Целюлоза майже не виявляє відновних властивостей. Як багатоатомний спирт, утворює етери та естери. Так, при дії на целюлозу суміші нітратної і сульфатної кислот добувають її нітрати. На кожний залишок глюкози молекули целюлози можна ввести три залишки нітратної кислоти. Таким способом можна добути тринітрат целюлози з вмістом Нітрогену до 14%.



На практиці добувають продукт з вмістом Нітрогену 12,5 - 13,5%, який називають *піроксиліном*. Його використовують для виготовлення бездимного пороху. Аналогічно добувають динітрат целюлози $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n$ (містить близько 10% Нітрогену), який під назвою *колоксилін* іде на виробництво нітролаків, плівок. Розчин колоксиліну в суміші спирту і етеру називається *колодієм* і використовується в медицині.

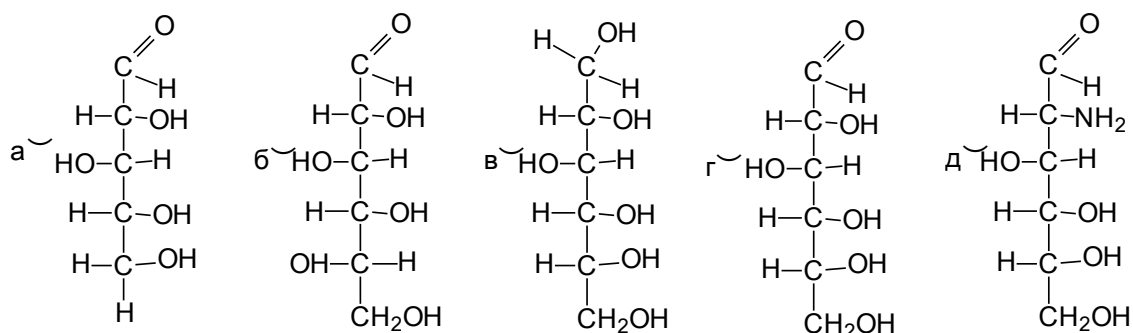
У техніці добувають і ацетати целюлози (три- та діацетат целюлози), на основі яких виготовляють ацетатні волокна, кіноплівку, лаки, пластмаси тощо. Для цього целюлозу обробляють сумішшю оцтового ангідриду, оцтової та сульфатної кислот:



Приклади контрольних запитань, практичних й тестових завдань **для домашньої самопідготовки (тема № 11)**

1. Класифікація, конфігурація моносахаридів. Глюкоза, фруктоза.
2. Глікозидний гідроксил (цикло-, оксо-таутомерія), α -, β -форми, епімери глюкози (маноза та галактоза).

3. Явище мутаротації та його пояснення.
4. Хімічні властивості моносахаридів: окиснення, відновлення.
5. Хімічні властивості моносахаридів: утворення озонів при взаємодії із фенілгідразином.
6. Хімічні властивості моносахаридів: взаємодія із гідроксидом міді (II) (реактив Фелінга).
7. Хімічні властивості моносахаридів: реакції глікозидного гідроксилу, з оцтовим ангідридом.
8. Хімічні властивості моносахаридів: бродіння.
9. Формули Фішера, Хеуорса. Поширення вуглеводів у природі та їх значення в процесах життєдіяльності.
10. Дисахариди відновлюючі (мальтоза, целобіоза, лактоза) та невідновлюючі (сахароза).
11. Полісахариди (крохмаль, клітковина).
12. Ступінчастий гідроліз полісахаридів.
13. Естери целюлози.
14. Вказати формулу D-глюкози:



15. Глюконові кислоти утворюються:
 - а) при окисненні вуглеводів м'якими окисниками;
 - б) при окисненні вуглеводів сильними окисниками;
 - в) при окисненні вуглеводів під дією сонячного світла;
 - г) при окисненні вуглеводів ферментами;
 - д) в результаті молочнокислого бродіння.

16. Глікозиди – це:

а) сполуки, утворені при взаємодії будь-якої ОН-групи вуглеводу із спиртом;

б) сполуки, утворені при взаємодії будь-якої ОН-групи вуглеводу із спиртом, фенолом чи гідроксикислотою;

в) сполуки, утворені при взаємодії напівацетальної ОН-групи вуглеводу із аміном;

г) сполуки, утворені при взаємодії напівацетальної ОН-групи вуглеводу із глюкозою;

д) сполуки, утворені при взаємодії напівацетальної ОН-групи вуглеводу із сполуками, що містять гідроксильну групу.

17. При взаємодії глюкози із фенілгідразином утворюється:

а) глікозид;

б) глюконова кислота;

в) глікарова кислота;

г) озазон;

д) глюконат фенілгідразину.

18. В реакцію «срібного дзеркала» глюкоза вступає як:

а) багатоатомний спирт;

б) карбонова кислота;

в) вуглеводень;

г) альдегід;

д) кетон.

19. До невідновлюючих дисахаридів належить:

а) мальтоза;

б) ксилоза;

в) сахароза;

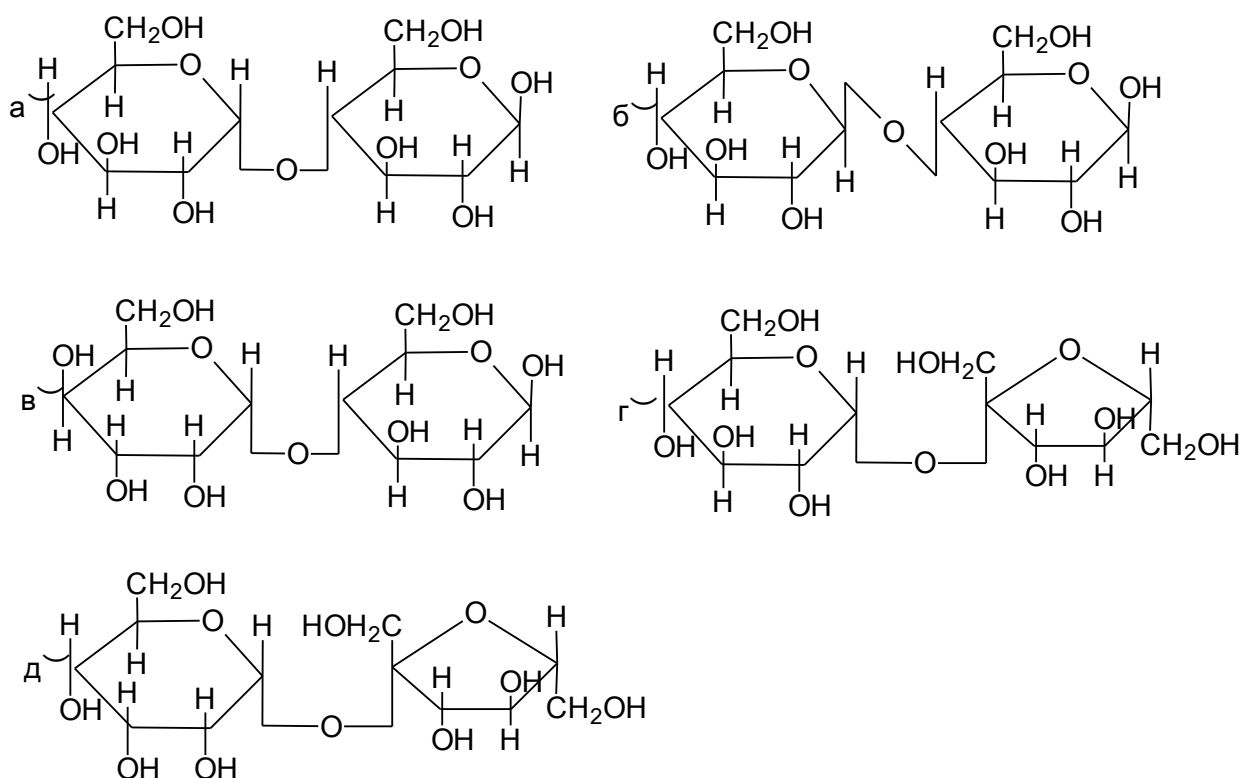
г) сполуки а і б;

д) сполуки а і в.

20. При гідролізі сахарози утворюється:

- а) глюкоза;
- б) лактоза;
- в) фруктоза;
- г) суміш глюкози і фруктози;
- д) суміш глюкози і рибози.

21. Вказати формулу сахарози:



22. Продовжити рівняння реакції:

Глюкофураноза + 2-пропанол (сухий хлороводень) →

23. Продовжити рівняння реакції:

Фруктоза + оцтовий ангідрид (надлишок) →

24. Написати рівняння реакції, що описує **спиртове бродіння глюкози**.

25. Написати рівняння реакції, що описує **маслянокисле бродіння глюкози**.

26. Написати рівняння реакції, що описує **молочнокисле бродіння глюкози**.

27. Написати рівняння реакції **окиснення глюкози** при температурі під дією **гідроксиду купруму**.

28. Продовжити рівняння реакції:



29. Написати усі можливі таутомерні форми для **D-глюкози**.

30. Вкажіть утворення аномерів **D-фруктофуранози** із **D-фруктози**.

31. Вкажіть утворення аномерів **D-фруктопіранози** із **D-фруктози**.

32. Запишіть формулу Хеуорса для **α -глюкофуранози**, виходячи з **D-глюкози**.

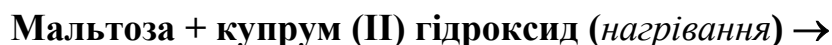
33. Запишіть формулу Хеуорса для **β -глюкопіранози**, виходячи з **D-глюкози**.

34. Ферментативне окиснення **глюкози**.

35. Написати рівняння реакції одержання **озазону** із **фруктози**.

36. Гідроліз сахарози (*формулами Хеуорса*).

37. Продовжити рівняння реакції:



38. Продовжити рівняння реакції:



39. Продовжити рівняння реакції:



40. Продовжити рівняння реакції:



41. Продовжити рівняння реакції:



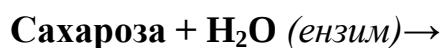
42. Продовжити рівняння реакції:



43. Продовжити рівняння реакції:



44. Продовжити рівняння реакції:



45. Продовжити рівняння реакції:



46. Продовжити рівняння реакції:



47. Продовжити рівняння реакції:



48. Продовжити рівняння реакції:



49. Продовжити рівняння реакції:



50. Продовжити рівняння реакції:



51. Продовжити рівняння реакції:



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: Підручник для фарм. вузів і факультетів: У 3 кн./ За ред. В.П. Черних.- Харків.: Основа,- 1996.- Кн. 1.- 145 с.; кн. 2.- 1996.- 479 с.; кн. 3.- 1997.- 256 с.
2. Гудман М., Морхауз Ф. Органические молекулы в действии.- М.: Мир, 1977.- 336 с.
3. Дрюк В.Г., Малиновский М.С. Курс органической химии. К.: Вища шк., 1987.- 400 с.
4. Райлс А., Смит К., Уорд Р. Основы органической химии. М.: Мир, 1962.- 352с.
5. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. М.: Высшая шк., 1975.- т. 1.- 448с.; 1975.- т. 2.- 304с.
6. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: Перун, 2005.- 544с
7. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. - Підручник для вищих навчальних закладів. - 3-є вид. - Львів: Центр Європи, 2009. - 868 с.
8. Lendel Vasyl, Slivka Mikhailo, Onysko Mikhailo [etc.] BIOORGANIC & ORGANIC CHEMISTRY. Selected Topics in Thesis, Schemes and Examples. Part 1. Aliphatic monofunctional compounds. Handbook. – 2nd Edition, revised and enlarged. – Uzhhorod: “Hoverla”, 2016. – 224p.

Навчальне видання

Фаринюк Юрій Іванович

Сливка Михайло Васильович

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

аліфатичних сполук

Навчальний посібник

*для студентів хімічного факультету
спеціальності: Екологія та охорона навколишнього
середовища*

Відповідальний за випуск *Фаринюк Ю.І.*

Редагування та коректура авторів

Комп'ютерний набір *Сливка М.В.*