

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

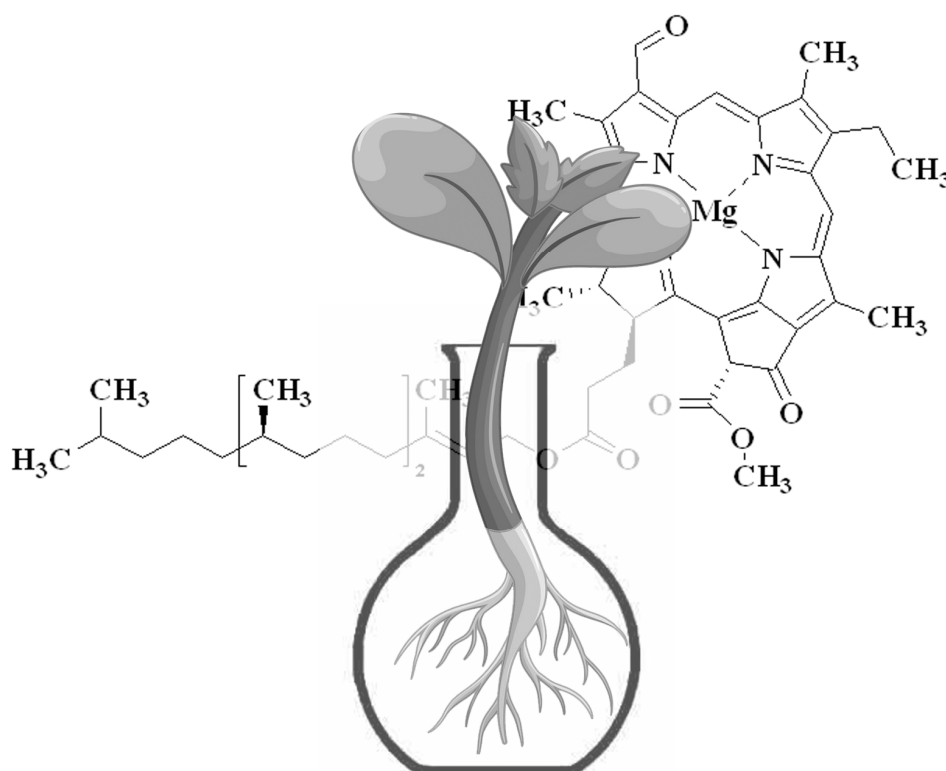
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

І. С. Зайцева, С. О. Комихов

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня
«бакалавр» за спеціальностями 101 – Екологія та
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*



Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2019

Зайцева І. С. Органічна хімія: конспект лекцій для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня «бакалавр» за спеціальностями 101 – Екологія та 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології) / І. С. Зайцева, С. О. Комихов; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 74 с.

Автори:

канд. хім. наук, доц. доцент кафедри хімії Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова І. С. Зайцева;

канд. хім. наук, доц. доцент кафедри прикладної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна С. О. Комихов

Рецензент

Чебанов В. А. член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2016.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Аліфатичні гідрогенкарбони.....	5
1.1 Насичені гідрогенкарбони (Алкани).....	6
1.2 Ненасичені гідрогенкарбони – алкени.....	13
1.3 Ненасичені гідрогенкарбони – алкіни.....	21
1.4 Галогенпохідні гідрогенкарбонів.....	25
2 Основні класи органічних сполук.....	29
2.1 Спирти.....	29
2.2 Альдегіди. Кетони.....	32
2.3 Карбонові кислоти.....	38
2.4 Естери. Жири.....	42
3 Аміни. Амінокислоти. Білки.....	46
4 Вуглеводи (Карбогідрати).....	53
5 Ароматичні сполуки.....	60
5.1 Ароматичні гідрогенкарбони.....	60
5.2 Феноли. Ароматичні спирти.....	63
5.3 Функціональні похідні ароматичних гідрогенкарбонів: ароматичні спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти.....	67
6 Гетероциклічні сполуки.....	69
Список джерел.....	74

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Органічна хімія» розроблений для студентів, які навчаються за спеціальністю 101 – *Екологія* та 194 – *Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології*. Мета курсу – надати майбутньому фахівцю необхідну фундаментальну базу з хімічної будови органічних речовин, закономірності хімічних перетворень, можливі сфери застосування.

Органічна хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси – безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

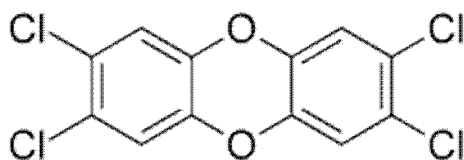
Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Органічна хімія», включає 6 тем:

1. Аліфатичні гідрогенкарбони;
2. Основні класи органічних сполук;
3. Аміни. Амінокислоти. Білки;
4. Вуглеводи (Карбогідрати);
5. Ароматичні сполуки;
6. Гетероциклічні сполуки.

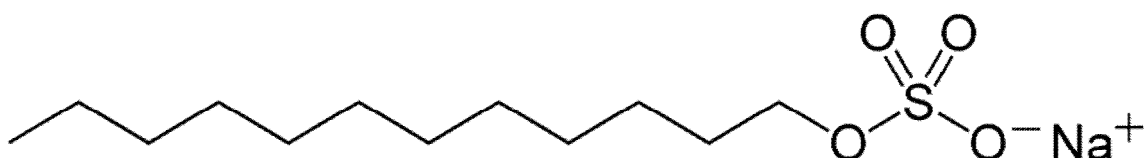
Конспект лекцій має за мету допомогти студенту у вивченні дисципліни, краще підготуватися до виконання лабораторних робіт і складання екзамену. Автор має надію, що конспект допоможе студенту у надбанні базових знань, зокрема в галузі хімії, які стануть основою вивчення спецдисциплін; суттєво підвищити їх загальноосвітній рівень та допоможуть розширити професійний світогляд, що сприятиме успіху кар'єри фахівця.

Молекулярна будова органічних сполук

Розглянемо дві сполуки. Перша – 2,3,7,8-тетрахлородибензодіоксин (загальновідомий як «діоксин» – надзвичайно токсична речовина, канцероген; є побічним продуктом багатьох виробництв (зокрема, паперового виробництва), здатний накопичуватись у організмі і у природному середовищі.



Друга – натрій лаурилсульфат – використовується у багатьох миючих засобах, забезпечує надзвичайно високу поверхневу активність, але подразнює шкіру.



Розглядаючи структуру органічних речовин, слід звернути увагу на наступне:

- 1) кожний кут або перехрестя відповідає атому Карбону;
- 2) кожна пряма лінія відповідає хімічному зв'язку; зв'язки бувають одинарні, подвійні (і, до речі, потрійні);

3) оскільки Карбон зазвичай є чотиривалентним, недостатню кількість хімічних зв'язків уявно доповнюють зв'язками С–Н, тобто, якщо певний Карбон у наданій структурі містить три зв'язки, це означає, що він має ще один зв'язок С–Н (до сумарної валентності 4), якщо два зв'язки – тоді ще два зв'язки С–Н і т. д. Інакше кажучи, атоми Карбону і Гідрогену при зображенні структури часто пропускають, щоб запобігти інформаційній надлишковості.

Таким чином, ми зараз стисло розібрали принципи аналізу молекулярної будови органічної сполуки. При цьому однак виникає запитання – навіщо нам це потрібно, і що нам надає такий аналіз? Яка нам користь від знання молекулярної будови?

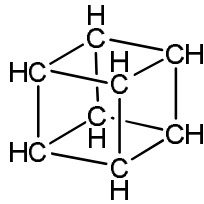
Для того, щоб відповідати на подібні питання, треба бути знайомим з рядом теоретичних питань органічної хімії, зокрема, більш детальною будовою атома Карбону, **принципами розриву і утворення хімічних зв'язків**, знати **основні класи органічних сполук** і орієнтуватись у їх хімічній поведінці.

Наприклад, на основі наведеної вище структури фахівець може зробити такі висновки, сполука, наведена вище – натрій лаурилсульфат – належить до складного класу сполук – натрієвої солі моноестеру сульфатної кистоли (представник естерів неорганічних кислот; сульфатна кислота є двоосновною, тому може утворювати моно- і діестери); містить довгий гідрогенкарбоний ланцюг (гідрофобний фрагмент) та полярну функціональну групу – залишок сульфат-аніону (гідрофільний фрагмент), тому є типовою ПАВ.

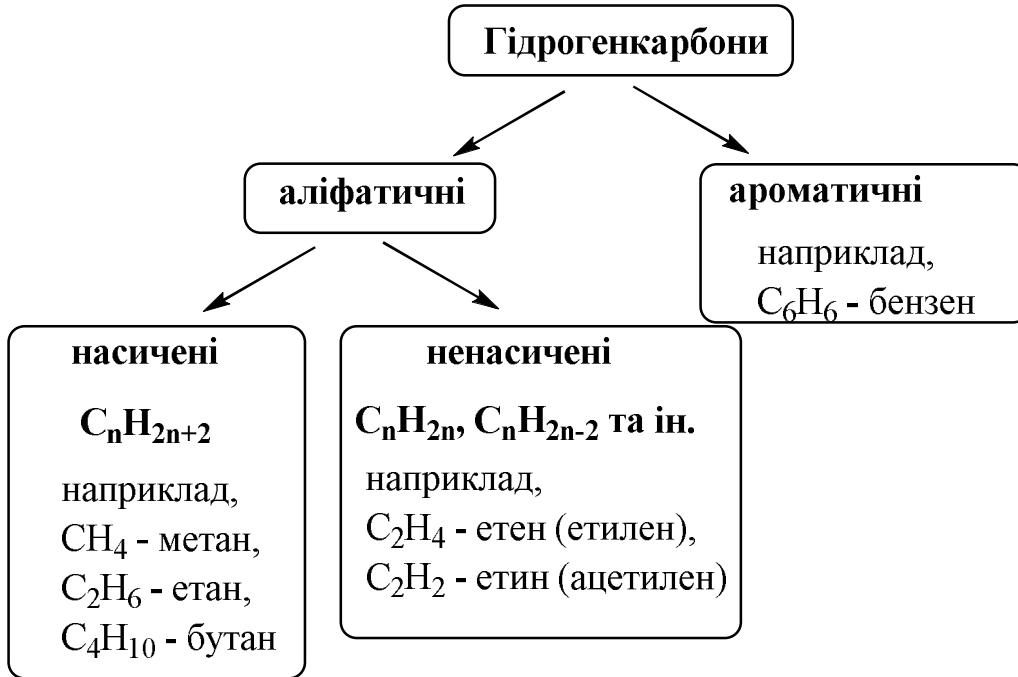
1 АЛІФАТИЧНІ ГІДРОГЕНКАРБОНИ

Гідрогенкарбони – це найпоширеніший клас органічних сполук, молекули яких містять лише атоми Карбону та Гідрогену. Ці сполуки відіграють величезну роль, тому що вони є одним з основних джерел енергії.

Більшість гідрогенкарбонів отримують з природного газу, нафти, кам'яного вугілля тощо. Деякі з них – найбільш складні (наприклад, кубан) – можуть бути отримані лише в результаті багатостадійного органічного синтезу.



Загальна формула гідрогенкарбонів C_nH_m . Залежно від ступеня насиченості (співвідношення n та m) гідрогенкарбони ділять на насичені (C_nH_{2n+2}) і ненасичені ($m < 2n+2$).



В даному розділі ми розглянемо будову насичених й ненасичених гідрогенкарбонів і хімічні реакції, притаманні хімічному класу цих речовин.

1.1 Насичені гідрогенкарбони (Алкани)

З метою розгляду будови гідрогенкарбонів необхідно розглянути електронну будову атома Карбону. Атом Карбону на зовнішньому енергетичному рівні має чотири електрони, у стані збудження здатен утворювати максимально чотири ковалентні зв'язки:

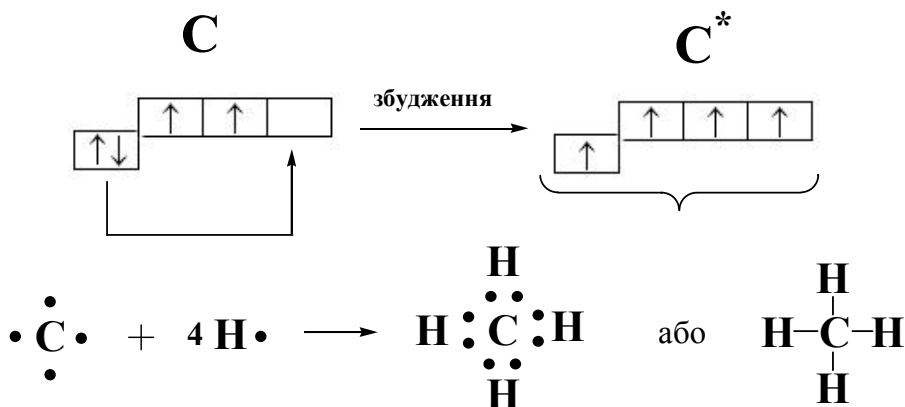


Рисунок 1.1 – Електронна будова атома Карбону та утворення ковалентних зв'язків з атомом Гідрогену

Як бачимо, Карбон є чотиривалентним, відповідно, атом Карбону може утворювати чотири зв'язки з чотирма (**чотирикоординований** Карбон), трьома (**трикоординований** карбон – у випадку, якщо з одним атомом у нього є подвійний зв'язок) або з двома атомами (**двокоординований** Карбон – якщо з одним атомом потрійний зв'язок або з двома атомами подвійні зв'язки) (рис. 1.2). Ці три стани атома Карбону мають різну геометрію (звернути вагу на величину валентного кута); наявність того чи іншого типів карбону у молекулі визначає тип хімічного зв'язку і, відповідно, хімічні властивості речовини.



Рисунок 1.2 – Три стани атома Карбону у органічних молекулах

Уявімо, що атом Карбону утворює чотири ковалентні зв'язки з атомами Гідрогену, тоді ми отримаємо молекулу метану (CH_4) – першого представника ряду насичених гідрогенкарбонів. Молекула метану не є планарною, тому що чотирьом атомам Гідрогену, координованим навколо атома Карбону, енергетично вигідно знаходитись найбільш віддалено один від одного. Така структура реалізується у тетраедричній будові:

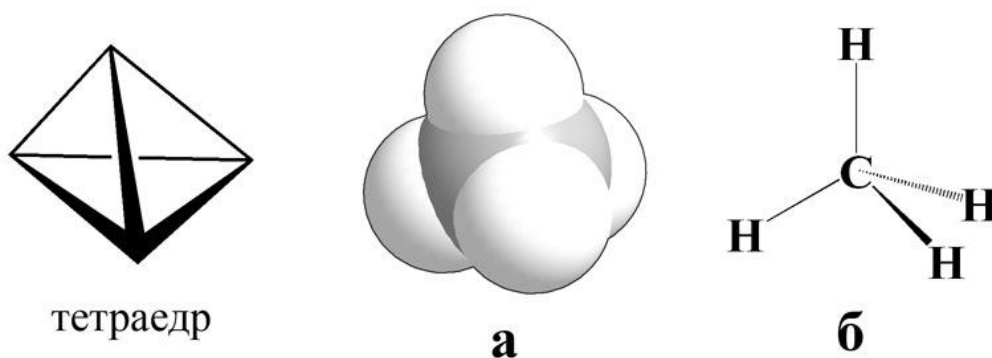


Рисунок 1.3 – Просторова будова молекули метану

Важливою особливістю атома Карбону є здатність утворювати міцні ковалентні зв'язки з іншими атомами Карбону. Слід зазначити, ця особливість є досить унікальною, притаманною саме атомам Карбону, й зумовлює усю різноманітність органічних сполук. Атоми деяких інших елементів (S, Se, P і та ін.) також здатні утворювати такі зв'язки, але вони менш стійкі, такі сполуки не мають тієї різноманітності, що у сполук з карбоневими ланцюгами.

Найпростішою молекулою, що містить один C–C зв'язок є молекула етану – другого представника ряду насичених гідрогенкарбонів.

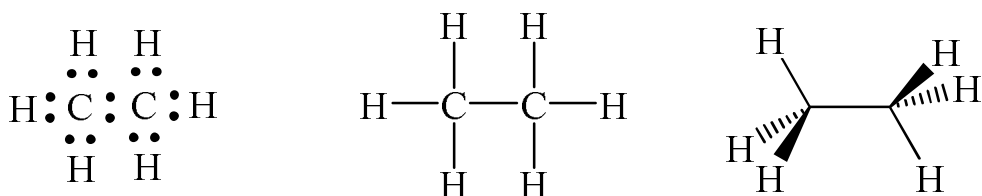
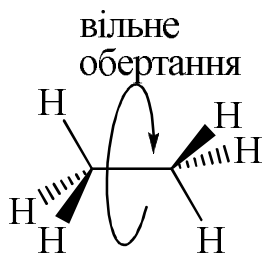
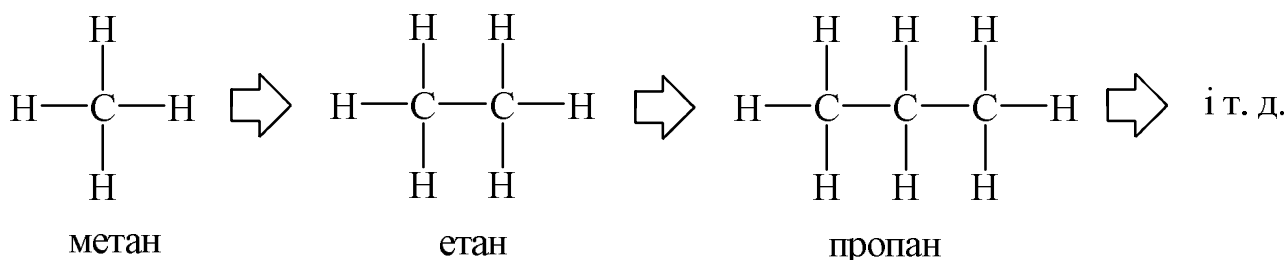


Рисунок 1.4 – Електронна, структурна та просторова формули етану

Важливою особливістю будови всіх сполук, що містять одинарний С–С зв'язок, є наявність вільного обертання навколо цього зв'язку, яке може бути заморожене зниженням температури до мінус 80⁰С.



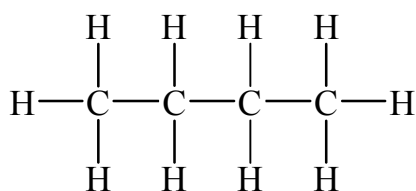
Окрім метану (СН₄) і етану (С₂Н₆) можна побудувати структури інших представників гомологічного ряду алканів, або насичених гідрогенкарбонів, додаючи послідовно групу –СН₂–:



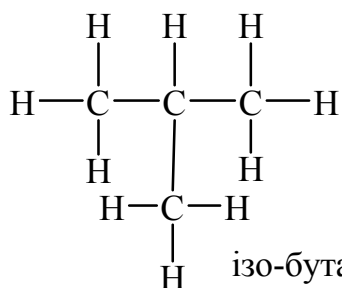
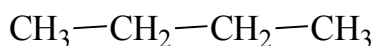
Гомологами вважають сполуки, що мають приблизно однакову будову та належать до одного класу сполук, але за структурою відрізняються одна від одної на одну, або кілька –СН₂–груп. Таким чином, метан, етан, пропан, н-бутан є гомологами, а ряд насичених гідрогенкарбонів називають гомологічним рядом.

Звичайно, наведений підхід до побудови гомологічного ряду сполук носить суто формальний характер й не належить до способів препаративного отримання органічних сполук (група –СН₂– не є реагентом, яким можна було б подіяти на речовину, щоб отримати її гомологи).

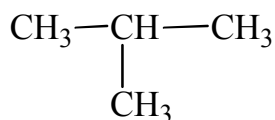
Звернімо увагу на сполуку С₄Н₁₀: на відміну від попередніх представників гомологічного ряду алканів існує дві окремі сполуки складу С₄Н₁₀, які мають відповідну будову:



н-бутан



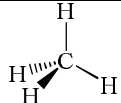
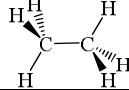
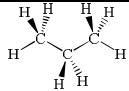
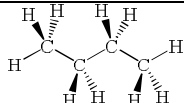
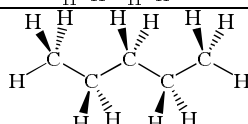
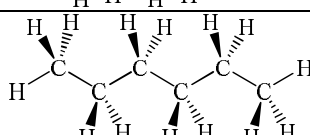
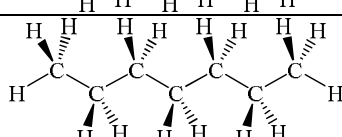
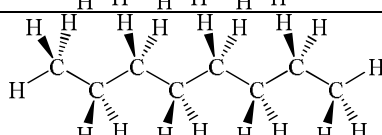
ізо-бутан

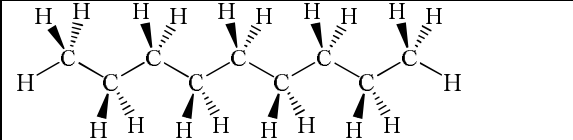
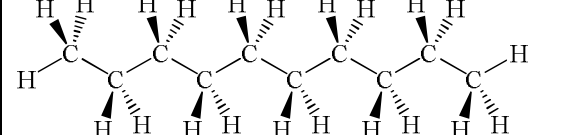


Бутан й ізо-бутан є ізомерними сполуками, молекули яких мають однаковий якісний склад (тобто складаються з однакових атомів), але різну будову. Дуже часто ізомерами є сполуки, що належать до різних класів органічних сполук, відповідно, вони можуть мати абсолютно різні хімічні властивості.

Формули і назви перших десяти членів гомологічного ряду алканів (тільки нерозгалужені структури, без урахування ізомерів) наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Гомологічний ряд алканів

Назва	Емпірична формула	Структурна формула	<i>M_r</i>	T. пл	T. кип.
Метан	CH ₄		16	-182	-162
Етан	C ₂ H ₆		30	-183	-89
Пропан	C ₃ H ₈		44	-188	-42
н-Бутан	C ₄ H ₁₀		58	-138	0
н-Пентан	C ₅ H ₁₂		72	-130	36
н-Гексан	C ₆ H ₁₄		86	-95	69
н-Гептан	C ₇ H ₁₆		100	-91	98
н-Октан	C ₈ H ₁₈		114	-57	126

н-Нонан	C_9H_{20}		128	-54	151
н-Декан	$C_{10}H_{22}$		142	-30	174

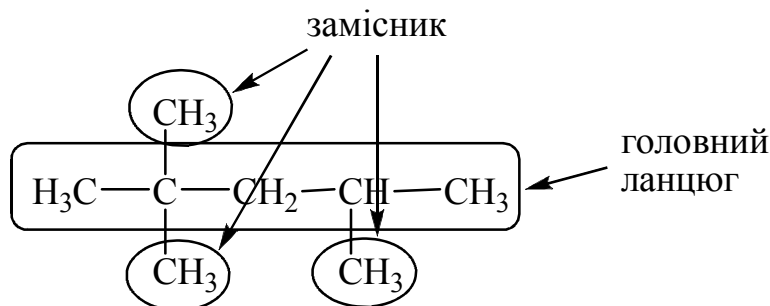
З наведених даних видно, що зі збільшенням молекулярної маси в ряду алканів (збільшенням кількості атомів Карбону) підвищується температура кипіння та плавлення. Так, перші чотири представники алканів – гази за кімнатної температури, до того ж метан є основною складовою природного газу.

Пропан і бутан можуть бути відносно легко переведені в рідкий стан при збільшенні тиску (на відміну від двох попередніх представників з маленькими молекулярними масами), тому їх використовують в якості зрідженого газу.

Пентан є легко киплячою рідиною, тому може бути використаний як розчинник для мало полярних речовин.

В якості рідкого палива використовують майже всі рідкі алкани у вигляді сумішей, наприклад, бензин є сумішшю алканів від C_5 до C_8 (включаючи розгалужені), дизельне паливо містить алкани від C_9 до C_{16} .

Серед розгалужених алканів особливу увагу слід звернути на так званий ізо-октан, тобто 2,2,4-триметилпентан.



Назва розгалужених алканів за номенклатурою ІУРАС будується так:

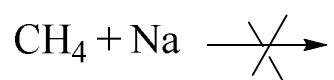
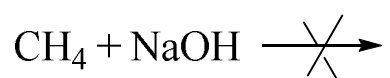
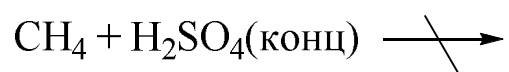
- нумерується головний карбоновий ланцюг (обирають найдовший), в даному випадку ланцюг містить п'ять атомів Карбону;
- вказують положення органічних замісників латинськими цифрами (2,2,4);
- вказують грецькими числівниками кількість замісників.

Ізооктан є еталоном у визначенні октанового числа. Цей параметр характеризує детонаційну стійкість палива.

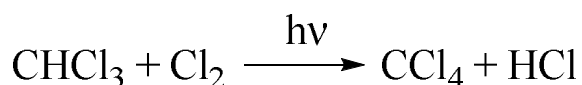
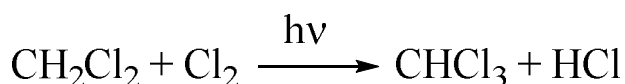
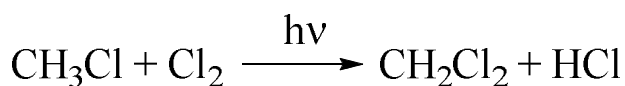
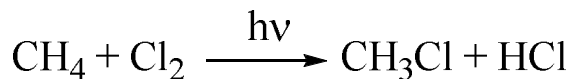
Хімічні властивості

Алкани є досить інертними хімічними сполуками. Вони не реагують з такими реакційними реагентами, як сильні мінеральні кислоти (наприклад,

конц. сульфатна кислота), луги (NaOH), стійкими до дії сильних окиснювачів (KMnO₄) або відновників (активні метали):



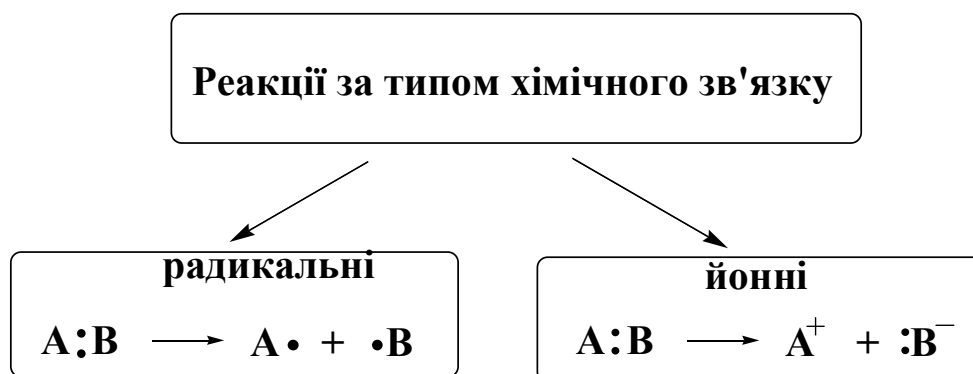
Характерними для них є реакції галогенування (зокрема, хлорування), які проходять зазвичай у газовій фазі, ініціюються опроміненням і перебігають постадійно. Саме тому, що процес є складно контрольованим і призводить до утворення складної суміші продуктів, ця реакція не має промислового або препаративного значення:



Слід звернути особливу увагу на те, що **при написанні схем перетворень органічних сполук слід обов'язково вказувати умови проведення реакцій!** Позначка $h\nu$ над стрілкою у даному випадку вказує на опромінення як на обов'язкову умову проведення реакції. Якщо опромінення немає – реакція перебігати не буде! **Невказані умови проведення реакції у схемі перетворення вважаються помилкою!**

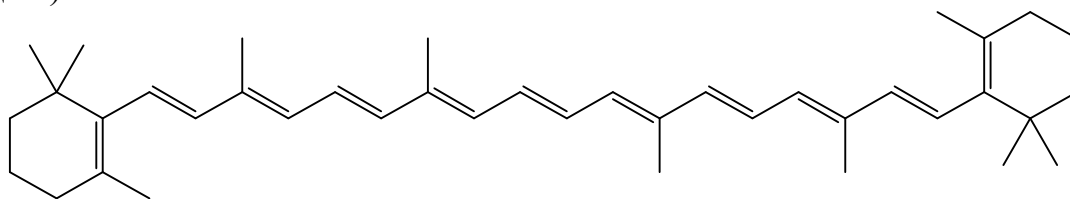
Розглядаючи хімічні реакції будь-якого класу органічних сполук, слід звернути увагу на класифікацію реакцій за типом розриву зв'язку, характер реагенту та характер перетворень.

Так, за типом розриву хімічного зв'язку реакції можна поділити на іонні та радикальні.



В радикальних реакціях розрив ковалентного зв'язку відбувається таким чином, що кожному атому А і В відходить лише один з двох електронів, тобто утворюються частинки з неспареними електронами – вільні радикали. До речі, в органічній хімії поняття «радикал» має два значення: з одного боку, так називають фрагмент молекули (метил, етил і та ін.), з іншого – частинку з неспаре-

ташовані через одинарний зв'язок, вони в силу особливостей електронної взаємодії підвищують реакційність і поводять себе у хімічних перетвореннях як одне ціле).

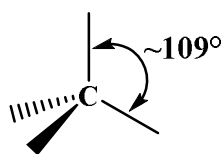


Ця сполука належить до класу ненасичених гідрогенкарбонів – підвищена реакційність цих сполук (порівняно з насиченими) є їх характерною рисою.

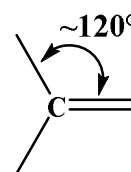
Найпростішим представником сполук з подвійним зв'язком є етен (етилен): $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – безбарвна газоподібна сполука зі слабким мускусним запахом і широким спектром біологічної дії; є природним гормоном і з стародавніх часів використовувався як стимулятор росту (надрізання плодів інжиру стимулює виділення етилену, який сприяє їх дозріванню).

Молекула етилену містить два **трикоординованих атоми Карбону** (на відміну від попередньо розглянутих насичених гідрогенкарбонів, які містять лише чотирикоординовані карбони тетраедричної будови) відповідно, така молекула має плоску просторову будову:

Чотирикоординований Карбон



Трикоординований Карбон



Гомологи етилену – так звані алкени – гідрогенкарбони, що містять лише один подвійний зв'язок, мають загальну формулу C_nH_{2n} , де $n = 2, 3, \dots$

Таблиця 1.2 – Гомологи алкенів

Назва	Емпірична формула	Структурна формула	Mr	Т. пл	Т. кип.
1	2	3	4	5	6
Етен (етилен)	C_2H_4		28	-169	-104
Пропен	C_3H_6		42	-185	-48
Бут-1-ен	C_4H_8		56	-185	-6.5

Продовження таблиці 1.2

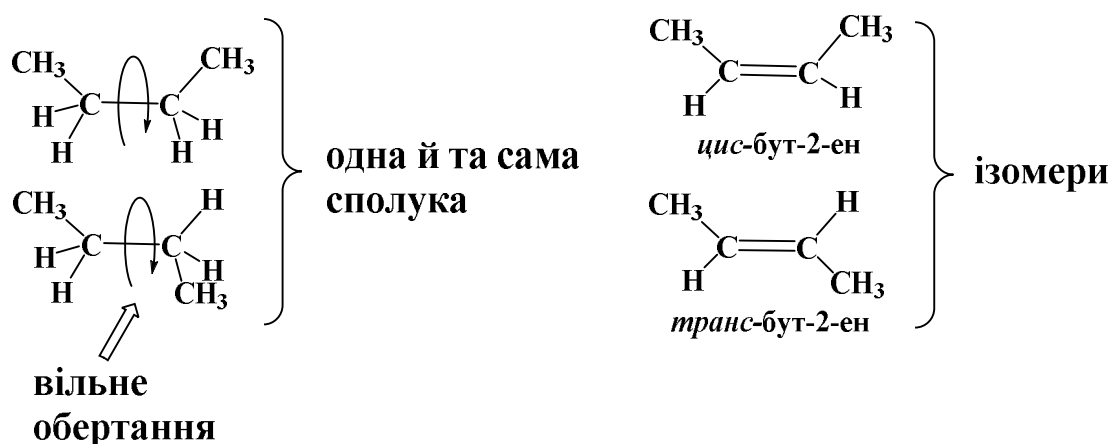
1	2	3	4	5	6
Транс-бут-2-ен	C_4H_8		56	-105	0.9
Цис-бут-2-ен	C_4H_8		56	-139	3.7
2-Метилпропен	C_4H_8		56	-140	-6.9

Яким є наслідком наявності у молекули сполуки подвійного зв'язку, тобто, **чим алкени принципово відрізняються від алканів?**

Для відповіді на це питання варто розглянути **два аспекти**:

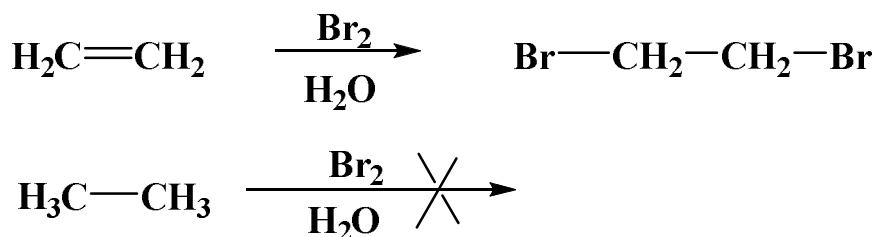
- 1) молекулярна будова і особливості ізомерії;
- 2) особливості хімічної поведінки.

Щодо **ізомерії алкенів**, слід звернути увагу на просторову будову подвійного $C=C$ зв'язку: на відміну від одинарного $C-C$ зв'язку, навколо подвійного неможливе обертання внаслідок чого має місце ще один вид ізомерії – просторова ізомерія:



Найбільш характерною **особливістю хімічної поведінки** алкенів є їх здатність знебарвлювати бромну воду, тобто, фактично, реагувати з бромом у водному середовищі (або навіть без нього) за умов кімнатної температури.

Ця реакція вважається якісною на подвійний зв'язок; насичені сполуки таку реакцію не дають (**Питання:** за яких умов алкани реагують з бромом? До якого типу реакцій відносять цю взаємодію?):

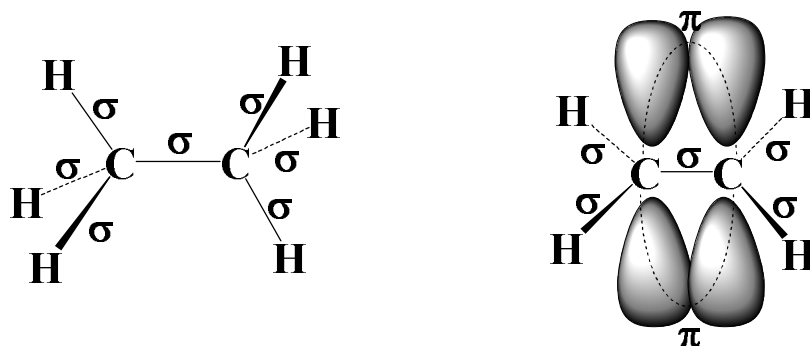


Для правильного розуміння ізомерії та властивостей ненасичених сполук слід більш детально розглянути будову подвійного зв'язку.

Серед ковалентних зв'язків існують принаймні два види, які мають різну геометрію у просторі:

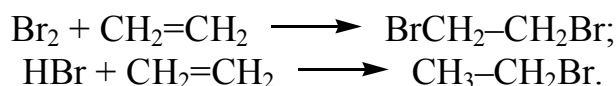
1) це так звані **σ -зв'язки**: відповідальними за їх утворення є **s-** та **p-орбіталі** зв'язаних атомів у приблизно рівній мірі; мають **лінійну геометрію**: лінія зв'язку (тобто, лінія максимальної електронної густини) є прямою і знаходиться безпосередньо між двома зв'язаними атомами). Одинарний зв'язок є зв'язком σ -типу, відповідно, у молекулах насичених гідрогенкарбонів всі зв'язки є σ -зв'язками.

2) і **π -зв'язки**: відповідальними за утворення саме подвійного зв'язку є дві **p-орбіталі** різних атомів, і як наслідок, лінія зв'язку не є прямою лінією; фактично один π -зв'язок це не одна, а дві дугоподібні лінії зв'язку, які розташовані між двома атомами (але окремо від σ -зв'язку!). Подвійний зв'язок, таким чином, прийнято розглядати як два окремих зв'язки – один σ і один π . Молекула етилену містить п'ять σ -зв'язків (один C-C і чотири C-H) і один π -зв'язок (C-C). Важливо звернути увагу не те, що π -зв'язок розташований поза площиною молекули і є перпендикулярним їй. Очевидно, що σ - і π -зв'язки мають різну енергію, тобто, π -зв'язок має меншу енергію, і саме він є причиною підвищеної реакційності ненасичених сполук.

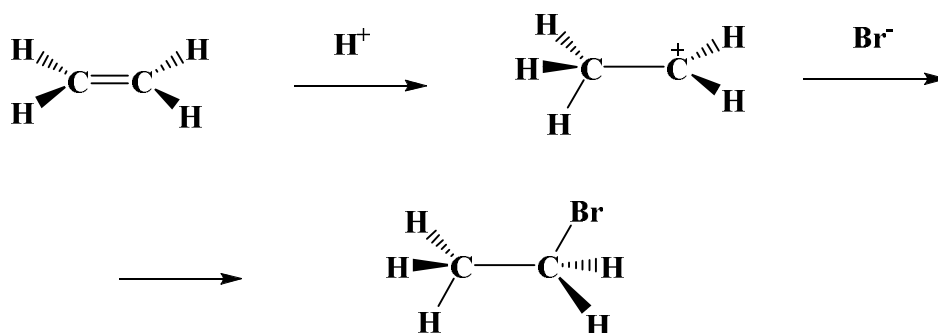


Отже, ми з'ясували, що подвійний зв'язок є значно більш реакційним, ніж одинарний C-C зв'язок, тобто, хімічні властивості алкенів є значно більш різноманітними, ніж у алканів. Тут у першу чергу слід відзначити **новий тип реакції – приєднання**.

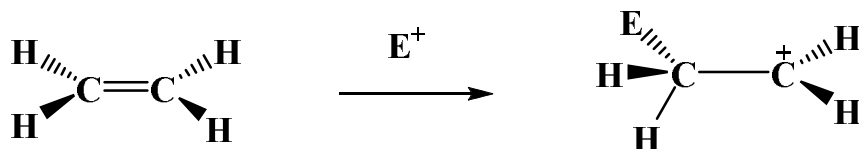
Приєднуватися здатні, наприклад, галогени (Cl_2 , Br_2 і т.і.), гідрогенгалогеніди (HCl , HBr і т.і.), вода, інші сполуки; наприклад:



Як видно зі схеми, **реакція приєднання полягає в тому, що з подвійного зв'язку утворюється одинарний**. Це є принципова різниця, що дозволяє не плутати реакцію приєднання з реакцією заміщення. Принципово важливо також, що **реакція приєднання галогенів або гідрогенгалогенідів до подвійного зв'язку є іонним процесом** (а не радикальним), тобто, включає стадії утворення йонів:



У загальному випадку, якщо вважати $\text{H}^+ = \text{E}^+$ (тобто, в реакцію вступає частинка «**електрофіл**» (= та, що «любить» електрони) – з **позитивним зарядом!**), реакція даного типу включає наступну стадію:

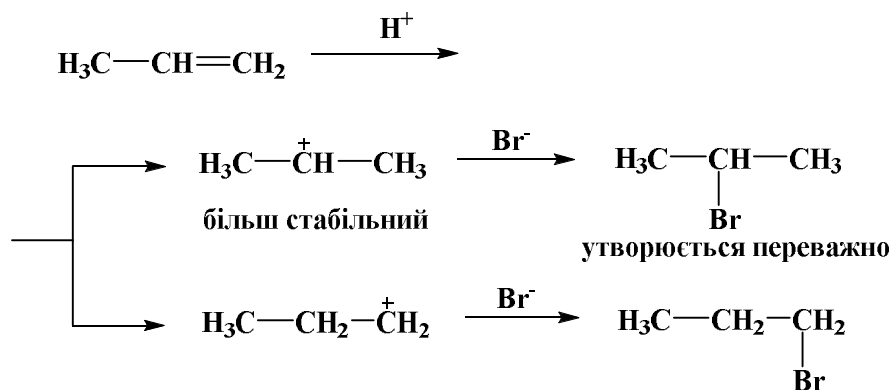


Звернути увагу: позитивно заряджена частинка (E^+) для утворення ковалентного зв'язку надає свою вільну орбіталь; новий зв'язок утворюється за рахунок електронної пари колишнього π -зв'язку – частинка E більше не має позитивного заряду, **позитивний заряд має сусідній Карбон**, який втратив електронну густину; у цілому, **закон збереження заряду має виконуватись!** Такий тип реакцій називається **електрофільним приєднанням**.

Оскільки наведені приклади є процесами іонними, вони ініціюються не опроміненням, а термічним шляхом, іноді можуть перебігати за звичайних умов (як, наприклад, як реакція приєднання броду).

Йонні реакції, на відміну від радикальних, **завичай характеризуються високою селективністю** (тобто, призводять до суттєвої переваги в утворення лише одного з можливих ізомерів), що використовують для отримання конкретних хімічних продуктів.

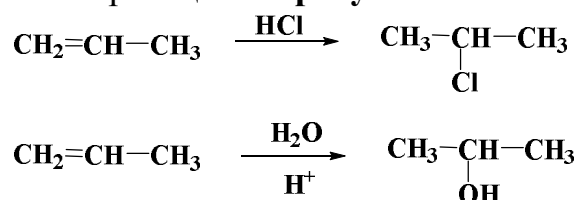
Так, реакція приєднання HBr до пропену перебігає за схемою:



тобто, утворюється 2-бромпропан, а не 1-бромпропан (у цьому полягає селективність приєднання). Пояснення цьому явищу полягає в різній стабільності двох ізомерних катіонних частинок (вторинного і первинного пропіл-катіонів), які утворюються на першій стадії (вторинний є більш стабільним). На відміну від радикальних частинок аналогічної будови, енергія первинного і вторинного катіонів відрізняється більш суттєво, що призводить до більш суттєвої різниці у кількісному складі продуктів іонного приєднання (порівняно з низькоселективним радикальним заміщенням).

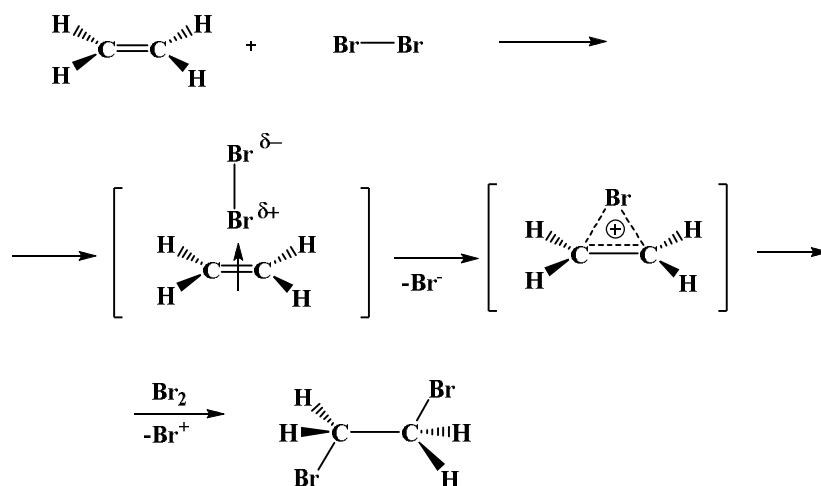
Правило Марковникова регулює напрямок приєднання до подвійних (і потрійних) зв'язків: у процесі електрофільного приєднання до кратних зв'язків атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенованого атома Карбону (який зв'язаний з найбільшою кількістю атомів Гідрогену).

За правилом Марковникова до подвійного зв'язку приєднуються також, зокрема, HCl і H₂O; остання реакція потребує кислого каталізу (чому?):



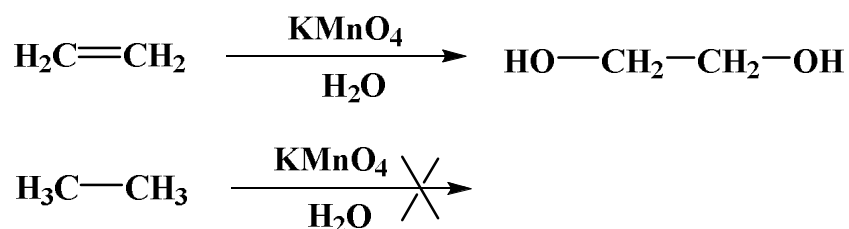
Реакція приєднання молекулярного бромиду також є електрофільним приєднанням. Яка частинка у цьому випадку є електрофілом?

Над відповіддю пропоную подумати самостійно, керуючись наданою схемою:



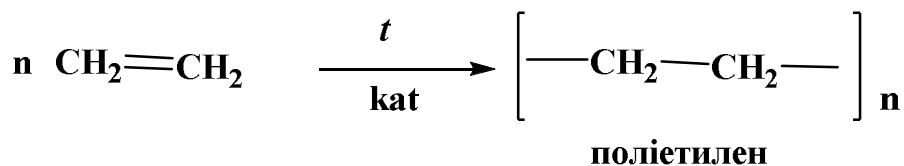
Окрім реакцій електрофільного приєднання, слід звернути увагу також на два інших типи реакцій, які характеризують хімічні властивості алкенів.

Окиснення. Іншою якісною реакцією на подвійний зв'язок є знебарвлення розчину калій перманганату. Важливо, що алкани не дають подібної реакції:



Реакція окиснення передбачає можливість застосування досить великої кількості реагентів-окиснювачів, які мають різну активність, відповідно, призводять до утворення різних продуктів, а іноді до повної деструкції сполуки.

Полімеризація – важлива у практичному плані реакція, бо лежить в основі утворення корисних матеріалів з широким спектром застосування. Етилен при дії високого тиску і температури здатний утворювати поліетилен – твердий безбарвний і хімічно досить інертний матеріал, стійкий до дії більшості неорганічних речовин (за винятком конц. HNO_3), не розчиняється на холодну у жодному розчиннику, при нагріванні – розчиняється у CCl_4 , у циклогексані, у перегрітій (180°C) воді.

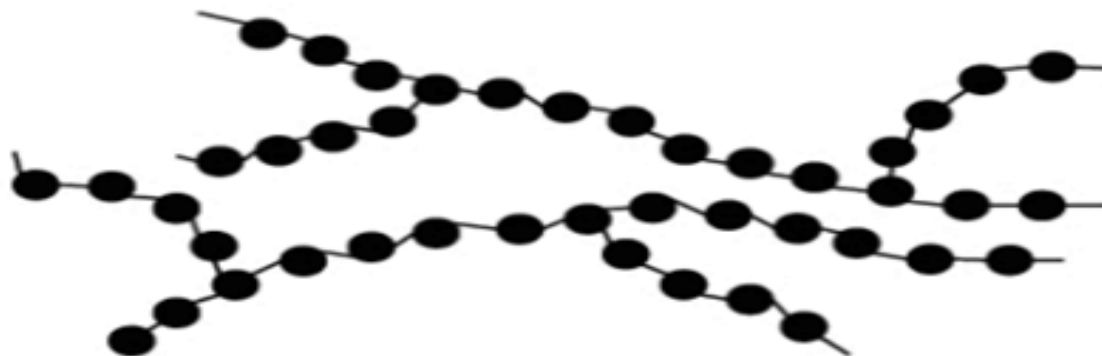


n – ступінь полімеризації

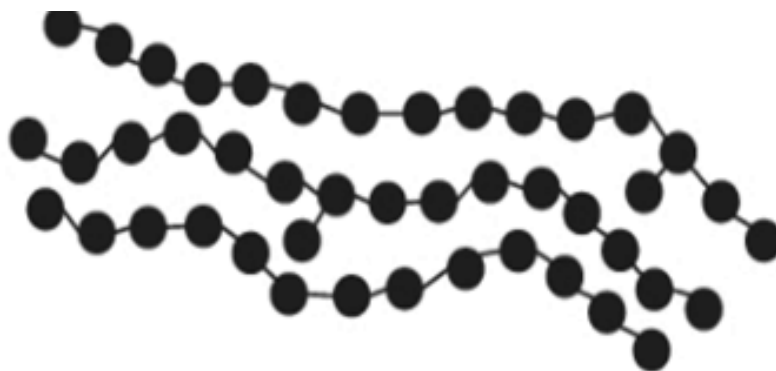
Полімеризація – реакція перетворення мономеру (етилен) у полімер (поліетилен). Процес полімеризації зазвичай проводять **або у присутності ініціатора полімеризації** – джерела вільних радикалів (зазвичай, сполуки на зразок ROOR чому ця речовина є джерелом радикалів?), **або у присутності специфічного каталізатора** (TiCl_4 тощо), тобто, процес може бути радикальним або іонним. Залежно від умов проведення, макромолекула полімера має різний ступінь полімеризації (n), а також різну надмолекулярну структуру, і, відповідно, може мати суттєво різні фізико-механічні властивості.

Наприклад, **поліетилен високого тиску** (він же поліетилен низької густини, Low Density Polyethylene – **LDPE**) — отримують полімеризацією при $200\text{--}260^\circ\text{C}$ і тиску $150\text{--}300$ МПа, використовуючи ініціатор – органічний пероксид ROOR .

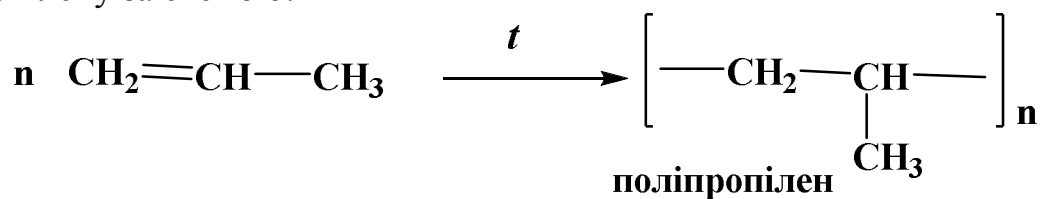
За умов **радикальної полімеризації** йде перебіг сторонніх процесів **ізомеризації** з утворенням розгалужених молекул; кінцевий матеріал має приблизно таку надмолекулярну структуру:



Інший варіант поліетилену – **поліетилен низького тиску** (поліетилен високої густини, High Density Polyethylene – **HDPE**) – він же поліетилен високої густини – отримують при 120 – 150 °С, тиску 0,1 – 2 МПа з застосуванням каталізатора $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$; за умов **йонної полімеризації** процеси ізомеризації майже не перебігають, і макромолекули утворюються здебільшого нерозгалужені:

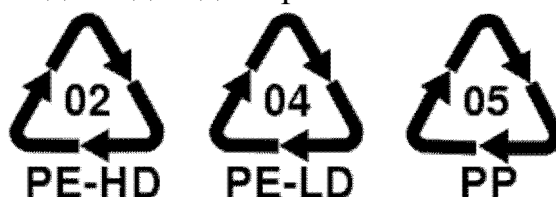


Інший відомий полімер – поліпропілен – утворюється полімеризацією поліпропілену за схемою:



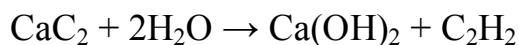
За властивостями поліпропілен є дуже схожим на поліетилен; має дещо нижчу густину і нижчу хімічну стійкість; термічна стабільність сильно залежить від умов отримання матеріалу.

Вироби з поліетилену високої та низької густини, та поліпропілену мають стандартні маркування відповідно до європейського стандарту:



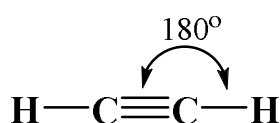
1.3 Ненасичені гідрогенкарбони – алкіни

Взаємодією неорганічної речовини – CaC_2 – з водою отримують органічну газоподібну речовину – ацетилен – C_2H_2 , який має застосування при зварюванні:

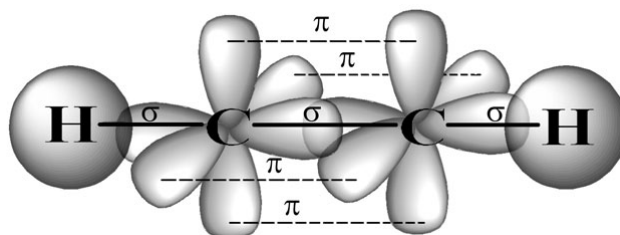


Ацетилен – безбарвний газ без запаху; технічний ацетилен, отриманий з кальцій-карбіду, містить домішку фосфіну (PH_3) – саме ця сполука зумовлює звичний нам запах зварювання.

Ацетилен, або етин, є першим представником гомологічного ряду алкінів – сполук загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; молекули містять один потрійний зв'язок. Атоми Карбону при потрійному зв'язку – двокоординовані; молекула етину має лінійну форму.



Потрійний зв'язок фактично являє собою три хімічних зв'язки, один з яких – σ -типу, і два – π -типу.



Серед гомологів етину слід відзначити, зокрема

Пропін	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
Бут-1-ин	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
Бут-2-ин	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$

Важливо:

характерна ізомерія: позиції потрійного зв'язку; цис-транс-ізомерії (подібно до алкенів) немає.

Речовини, які мають хімічні властивості, подібні до ненасичених гідрогенкарбонів, тобто, характерні реакції електрофільного приєднання.

Питання до студентів (матеріал попередньої лекції):

Що таке електрофіл? Які електрофільні частинки нам відомі, і які хімічні реагенти їм відповідають?

Електрофіл	Електрофільний реагент
Br^+	$\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$
H^+	$\text{HBr}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$

Оскільки у молекулі алкіну два π -зв'язки, очевидно, що можливим є приєднання двох молекул електрофільного реагенту.

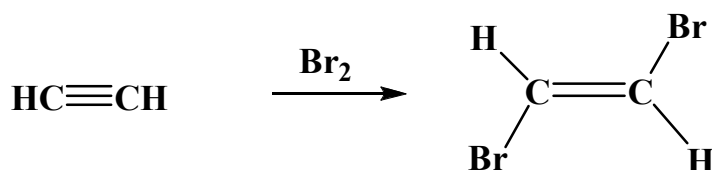
Питання

Відомо, що ацетилен подібно до інших ненасичених гідрогенкарбонів знебарвлює бромну воду. Записати реакцію приєднання однієї молекули Br_2 до молекули ацетилену і відповісти на запитання:

1. Яку будову має продукт реакції?
2. Який тип ізомерії характерний для подібних сполук?
3. Скільки ізомерів має продукт? Який саме ізомер – цис- або транс- утворюється в результаті реакції, і чому?
4. Дати правильну назву продукту реакції.

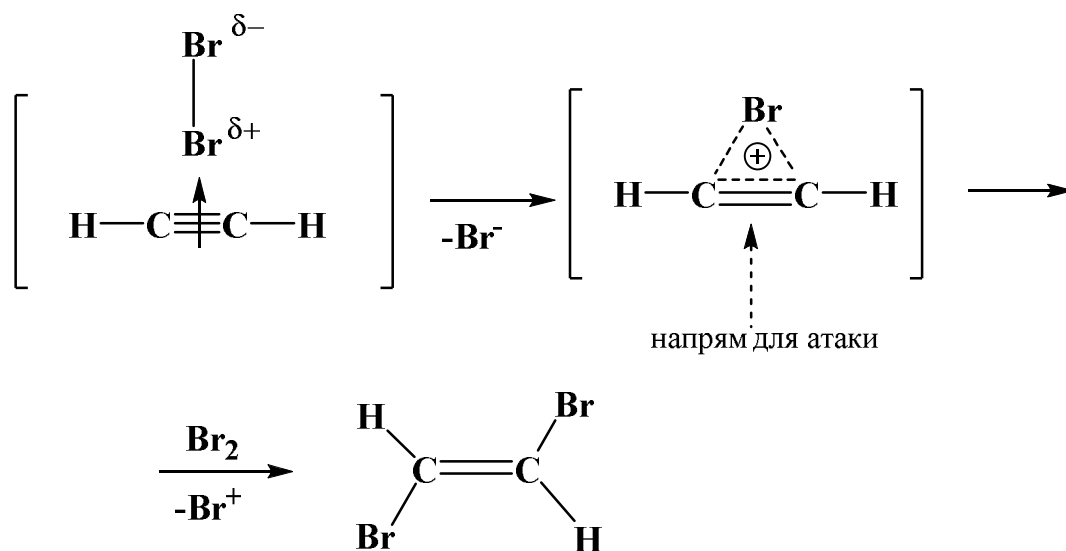
Важливо!

Електрофільне приєднання до кратних зв'язків (подвійного, потрійного) – це є **транс-приєднання!** Тобто, у нашому випадку це означає утворення транс-1,2-диброметену:



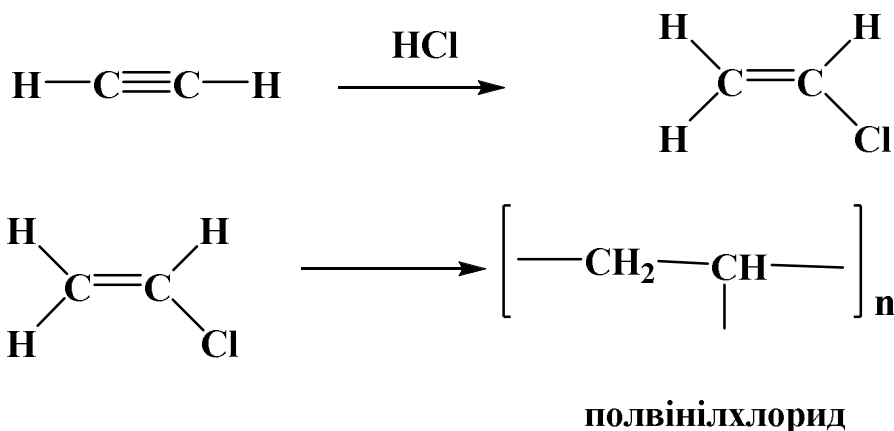
Чому так відбувається?

Подібно до схеми, розглянутої раніше на прикладі взаємодії бромну з етенем:



Тобто, зрозуміти маємо наступне: 1) процес приєднання однієї молекули бромну є складним, містить кілька стадій; у процесі насправді задіяно не одну молекулу Br_2 , а дві; 2) атака другої молекули можлива лише з напрямку, протилежного напрямку атаки попередньої молекули Br_2 , що призводить до утворення саме транс-продукту.

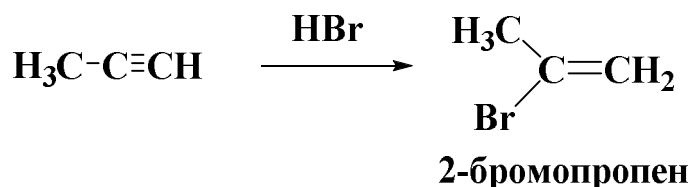
Приєднання до подвійного зв'язку, розглянуте нами раніше, також є транс-приєднанням, але в тому випадку це не було так важливим. Чому? Ацетилен здатний приєднувати гідрогенхлорид, утворюючи так званий вінілхлорид (хлороетен), важливий мономер для отримання полівінілхлориду (ПВХ):



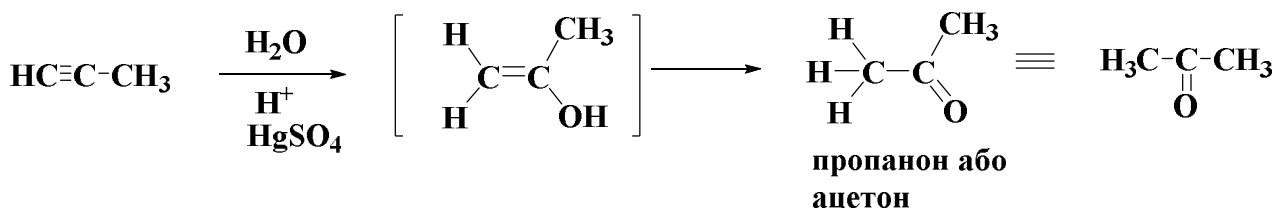
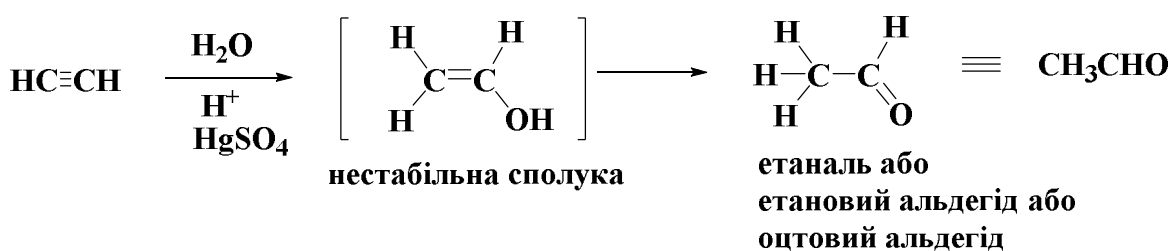
Маркування виробів з ПВХ:



Приєднання гідрогенгалогенідів до алкінів перебігає за правилом Марковникова:



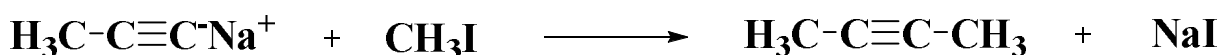
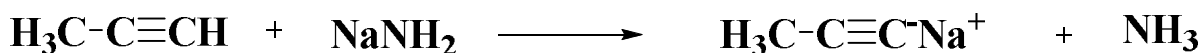
Приєднання води:



Кислотні властивості

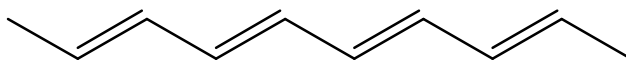
Алкїни – слабкі кислоти, які за своєю кислотністю є слабшими, ніж вода, але сильнішими, ніж амонїак.

Відповідно, кислотно-основні властивості алкїнів можна проїлюструвати реакціями:

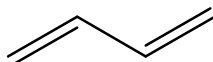


Кон'юговані дієни

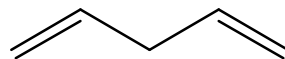
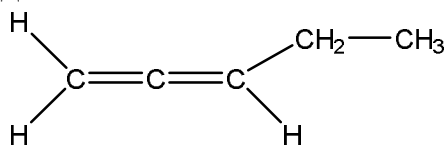
Наведена на початку розділу «алкени» структура природної сполуки каротину є прикладом так званий кон'югованого полієну – сполуки, молекула якої містить ланцюг з **кон'югованих подвійних зв'язків** (тобто, розташованих через один простий зв'язок так, що подвійні і одинарні зв'язки чергуються між собою); «полі» означає «багато», «єн» або «ен» - кінцівка від «алкен», тобто, сполука з подвійним зв'язком:



Найпростішим представником цього надзвичайно важливого для природи і для промисловості ряду сполук є 1,3-бутадієн (бутадієн-1,3, бута-1,3-дієн, або просто бутадієн; нумерацією вказують позицію подвійних зв'язків) – газоподібна речовина, канцероген:

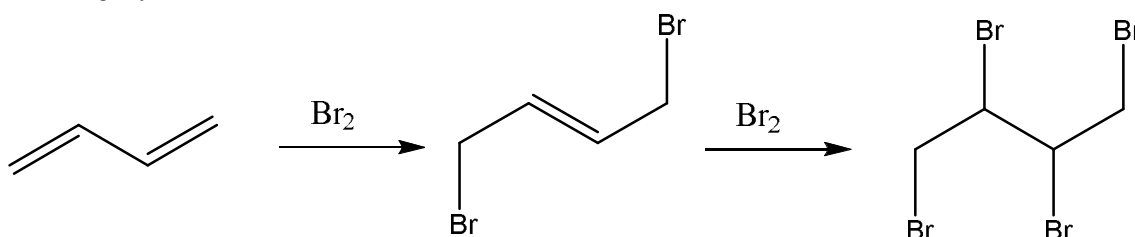


Варто відзначити, що наступні речовини не є представниками кон'югованих дієнів:



У чому специфіка кон'югованого подвійного зв'язку? Справа в тому, що π -зв'язки у разі кон'югації утворюють так звану π -систему, яка часто поводить себе як єдине ціле у хімічних реакціях.

Наприклад, реакція взаємодії 1,3-бутадієну з бромом зазвичай перебігає таким чином:



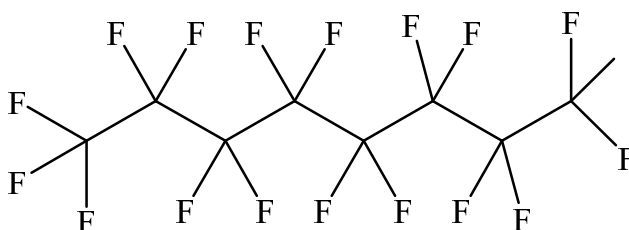
Тобто, на першій стадії два атоми Брому приєднуються до першого і четвертого Карбонів (інакше кажучи, йде 1,4-приєднання); між 2-м і 3-м Карбонами утворюється подвійний зв'язок.

1,3-Бутадієн здатний до полімеризації, його використовують для отримання синтетичних каучуків та пластмас (поширений пластик на основі 1,3-бутадієну – так званий АБС-пластик – сополімер акрилонітрилу, бутадієну і стиrolу) – нетоксичний в нормальних умовах, з гарними механічними якостями, завдяки чому має широке застосування головне з яких – корпуси побутових електроприладів і оргтехніки; має маркування:

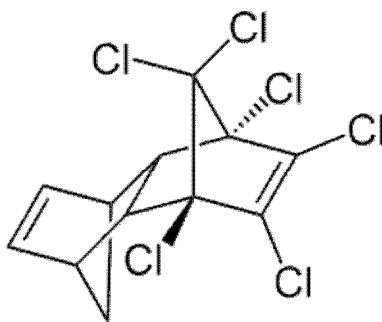


1.4 Галогенпохідні гідрогенкарбонів

Розглянемо дві сполуки. Одна з них – перфлуорооктан – і нетоксичною хімічно інертною рідиною з корисними властивостями, які дозволяють широке практичне застосування, найбільш цікаві з яких – у рідинному диханні та у зоровій хірургії:



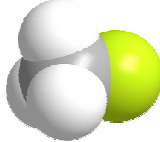
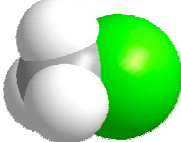

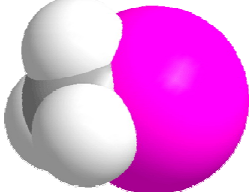
Інша сполука – альдрин – колись використовувався як інсектицид, але зараз заборонений, бо здатний накопичуватись; високотоксична сполука:



Обидві сполуки належать до класу галогенпохідних гідрогенкарбонів. Як бачимо, такі сполуки можуть бути дуже різними як за хімічної реакційністю, так і за своїми біологічними властивостями.

Розглянемо найпростіші представники і спробуємо прослідкувати за зміною властивостей у ряді сполук.

Таблиця 2.1 – Деякі галогенпохідні гідрогенкарбонів

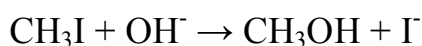
Назва	Емпірична формула	Структурна формула	Mr	Т. кип.	Примітка
Флуорометан	CH ₃ F		34	-78	нетоксичний газ; наркотичні властивості
Хлорометан	CH ₃ Cl		50,5	-24	Газ; відносно інертний; токсичний
Бромометан	CH ₃ Br		95	4	Реакційний; токсичний
Йодометан	CH ₃ I		142	42	Дуже реакційний і дуже токсичний

Отже, бачимо, що у ряді галогеналканів при зміні природи галогену від Флуору до Йоду збільшується реакційність і, відповідно, збільшується токсичність. Розглянемо, чому так відбувається.

Хімічні властивості галогенпохідних

1 Реакція нуклеофільного заміщення

Йодометан здатний реагувати з натрій-гідроксидом, утворюючи метанол, тобто, відбувається заміна атома Йоду на гідроксигрупу:



Ця реакція є досить типовою для галогеналканів. Природньо, реакційність знижується при переході від йодопохідних до бромо- і далі до хлоропохідних, і є майже нульовою у випадку флуоропохідних. Крім того, не варто писати такі реакції за участю газоподібних сполук на зразок CH₃Cl, навіть якщо вони є принципово можливими.

Очевидно, що цю реакцію варто класифікувати таким чином: 1) реакція має характер **заміщення** (а не приєднання!); 2) має **іонний характер** (а не радикальний!); 3) реагуюча частинка має негативний заряд – очевидно, це **нуклеофіл** (тобто, така, яка «любить ядро»).

Нуклеофіл взагалі – це частинка, яка має електронну пару, яку вона віддає на утворення хімічного зв'язку в ході реакції (порівняти з електрофілом, який надає для цього вакантну орбіталь). Звернемо увагу на те, що нуклеофіл може бути негативно зарядженим або електронейтральним.

Отже, реакція, яку ми згадали, у широкому сенсі є нуклеофільним заміщенням.

Приклади інших нуклеофілів, які можуть брати участь у аналогічному процесі:

Негативно заряджені нуклеофіли:

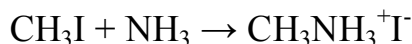
Нуклеофіл	Нуклеофільний реагент
OH^-	NaOH , KOH
NH_2^-	NaNH_2
CN^-	KCN

Електронейтральні нуклеофіли:

Нуклеофіл /одночасно є реагентом/
 H_2O ; NH_3

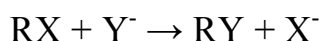
Варто відзначити, що електронейтральні нуклеофіли, як правило, мають нижчу реакційність порівняно з негативно зарядженими.

Для прикладу наведемо наступну реакцію:



Фактично, ці реакція є також прикладом нуклеофільного заміщення йоду амоніаком.

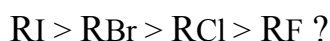
У загальному вигляді можна записати:



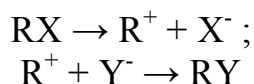
де Y^- – нуклеофільна частинка; X^- – група, яка відходить.

Питання:

Чому реакційність галогеналканів RX у нуклеофільному заміщенні змінюється у ряді таким чином?



Для відповіді розглянемо постадійний механізм перебігу реакції:



Тобто, реакція включає утворення катіонної частинки R^+ .

Якщо залучити довідкові дані енергій зв'язків C-X , то виявимо, що вони змінюються наступним чином:

C-X :	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
E (кДж/моль)	484	338	276	238

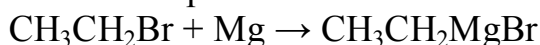
Тобто, інакше кажучи, стадія утворення кат R^+ іону вимагає менше енергії у випадку $X = I$, ніж $X = Br$, що є причиною більш високої реакційності йодопохідних.

2 Реакція з активними металами

Бромоетан в результаті взаємодії з металічним натрієм утворює газоподібний н-бутан. Ця реакція (відома як реакція Вюрца) має хіба що історичне значення; як метод отримання галогенкарбонів вона не є оптимальною з точки зору коштів:



Інша справа – коли замість натрію використовують магній: отримують досить стабільне магнійорганічне похідне, яке має широке застосування у лабораторній практиці як синтетичний реагент:

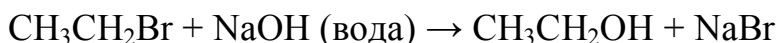


Зокрема, магнійорганічні сполуки можуть бути використані для отримання металорганічних сполук з інших металів, наприклад надзвичайно токсичних ртутьорганічних сполук:

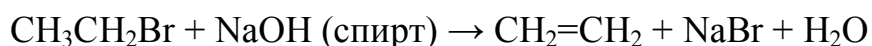


3 Елімінування

Бромоетан – рідина; взаємодія з лугом може перебігати різними шляхами, залежно від умов. Якщо реакцію проводити у водному середовищі, відбувається відоме нам нуклеофільне заміщення з утворенням етанолу:



Але якщо реакція проходить у спиртовому середовищі – відбувається так зване елімінування гідрогенброміду з утворенням подвійного зв'язку:



Фактично, елімінування – процес, зворотний приєднанню: у останньому подвійний зв'язок зникає, а в результаті елімінування – навпаки, з'являється.

Окремі представники. Класифікація

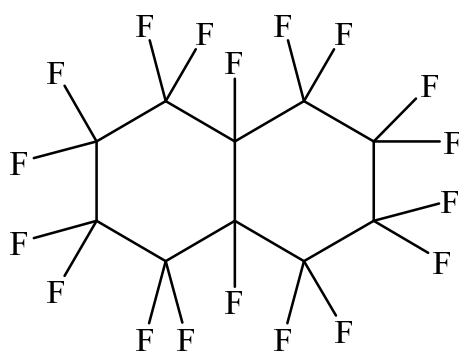
Флуоропохідні

Фреони – технічна назва ряду насичених аліфатичних флуоровмісних гідрогенкарбонів, які використовують як хладоагенти, піноутворювачі; окрім флуору можуть містити Хлор або Бром. Стабільні, негорючі, токсичні або помірно токсичні гази або рідини.

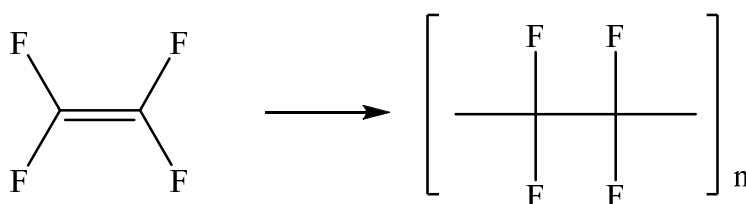
Приклад: CHF_3 , CF_4 , CF_2Cl_2 .

Перфлуороалкани (флуорокарбони) – гідрогенкарбони, в яких весь Гідроген повністю замінений на флуор. Хімічно інертні нетоксичні рідини; використовуються як діелектрики, теплообмінники, у медицині.

Приклади: Флюозол (перфлуородекалін) – штучний кровозамінник:



Перфлуороетен (перфлуороетилен) – мономер для отримання надзвичайно інертного полімеру тефлону (політетрафлуороетилену):



Хлоропохідні

Розчинники – CH_2Cl_2 (метиленхлорид), CHCl_3 (хлороформ), CCl_4 (тетрахлорид Карбону, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (дихлороетан).

2 ОСНОВНІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

2.1 Спирти

Етанол – найвідоміша сполука класу спиртів – за своєю біологічною дією відома людству ще з часів стародавнього Єгипту, у чистому вигляді була отримана у 18 сторіччі, ще до появи структурної теорії органічної хімії.

Прості спирти – речовини з загальною формулою ROH , де R – гідрогенкарбоновий радикал, наприклад, CH_3OH – метанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – етанол. Нижчі представники цього ряду ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) – рідини, кожна з характерним запахом; у воді необмежено розчинні тільки $\text{C}_1\text{-C}_3$, починаючи з C_4 розчинність у воді знижується зі збільшенням кількості Карбонів.

Фізичні властивості

Питання. Порівняти температури кипіння трьох сполук і пояснити різницю. Чому вода має найвищу температуру кипіння, а діетиловий етер – найнижчу?



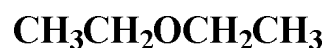
t. кип. 100°C

вода



t. кип. 78°C

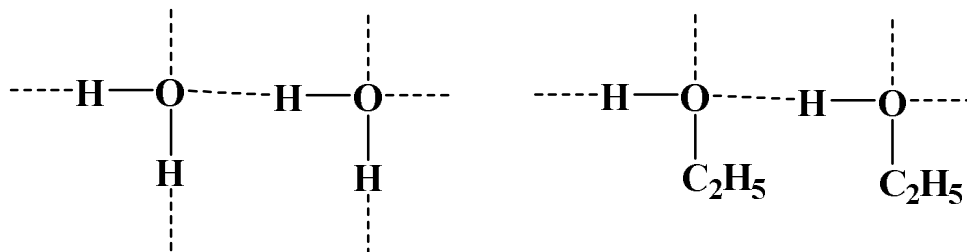
етанол



t. кип. 34°C

діетиловий етер

Відповідь. Температури плавлення та кипіння пов'язані з міжмолекулярною взаємодією, суттєвим фактором якої зазвичай є утворення міжмолекулярного водневого зв'язку. У даному випадку найбільшу кількість водневих зв'язків – чотири – здатна утворити молекула (вона містить два донори Гідрогену і два акцептори); найменшу кількість – молекула діетилового етеру випадку чистої речовини донорів Гідрогену взагалі немає – немає і водневих зв'язків.



Висновок: водневі зв'язки грають суттєву роль у визначенні фізичних властивостей сполук, що містять гідроксигрупи, зокрема, спиртів.

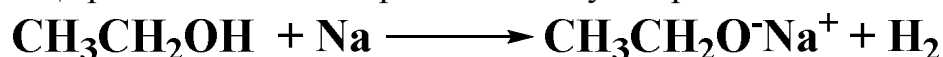
Хімічні властивості

Природньо, хімічні властивості спиртів зумовлені наявністю гідроксигрупи. Доцільно здійснити таку класифікацію:

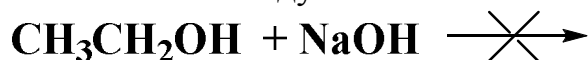
- 1) кислотні властивості;
- 2) нуклеофільне заміщення гідроксигрупи;
- 3) окиснення і відновлення.

1 Кислотні властивості

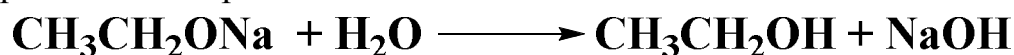
Слід звернути увагу на такі особливості хімічної поведінки спиртів. По-перше, спирти подібно до води реагують з активними металами з виділенням водню. Ця реакція свідчить про наявність у спиртів кислотних властивостей:



По-друге, спирти не реагують з гідроксидами лужних металів, як не реагують з солями навіть слабких кислот. Це свідчить про те, що кислотність спиртів є нижчою за воду:



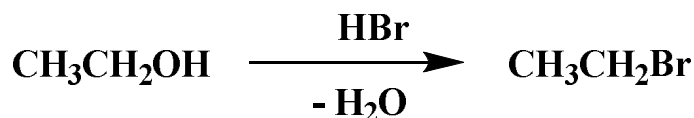
З іншого боку, солі спиртів – алкоголяти – реагують з водою, утворюючи гідроксиди, що зайвий раз підтверджує ствердження про вищу кислотність води порівняно зі спиртом.



Однак слід пам'ятати, що різниця у кислотності води і спирту є досить невеликою.

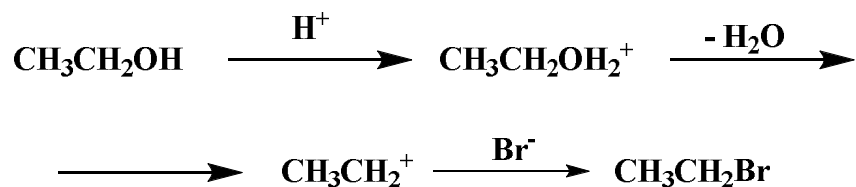
2 Нуклеофільне заміщення гідроксигрупи

Інший тип реакцій пов'язаний з заміною спиртової гідроксигрупи іншою функціональною групою. Наприклад, спирти в результаті взаємодії з гідрогенбромідом (бромідною кислотою) дають бромпохідні гідрогенкарбонів:



Питання перше. Чи можливе утворення етилброміду в результаті взаємодії етанолу не з гідрогенбромідом, а з натрійбромідом?

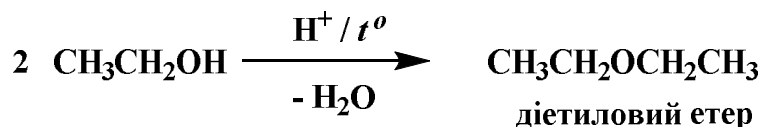
Експеримент покаже, що ні, але чому? Яке пояснення? Виходить, що кислотність середовища (наявність іонів H^+) має значення. Дійсно, першою стадією всього процесу має бути взаємодія молекули спирту з H^+ , далі – відрив частинки H_2O і утворення дуже реакційного катіону CH_3CH_2^+ , а вже потім його реакція з іоном Br^- :



Очевидно, що за відсутністю іонів H^+ (якщо використовувати NaBr замість HBr) неможливим є утворення реакційного карбкатиону, а молекула спирту виявляється занадто інертною, щоб реагувати безпосередньо з іоном Br^- .

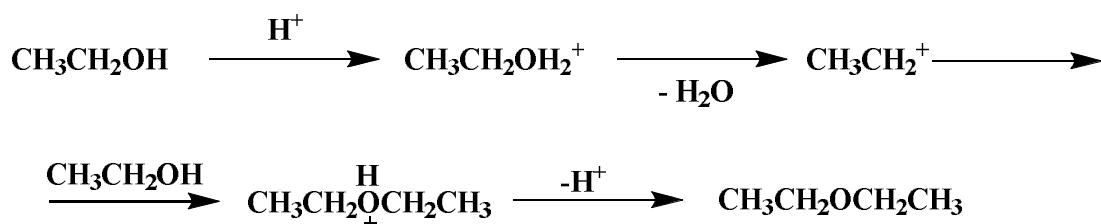
Питання друге. До якого типу реакцій належить остання? Яка частинка є нуклеофілом?

Іншою спорідненою хімічною властивістю спиртів є здатність утворювати етери під дією кислоти і водовіднімаючого засоба (часто обидві функції виконує одна й та сама речовина, наприклад, конц. H_2SO_4):



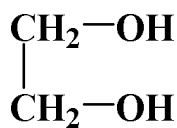
Питання третє. У чому спорідненість цієї і попередньої реакцій? Чому ми відносимо цю реакцію до нуклеофільного заміщення? Що є нуклеофілом у даному випадку?

По-перше, ключова роль в цьому процесі належить іонам H^+ , які є відповідальними за утворення карбкатионів CH_3CH_2^+ (як і у попередньому випадку); далі – нуклеофілом замість Br^- виступає друга молекула спирту, і відповідно, реакцію утворення етера ми маємо повне право віднести до нуклеофільного заміщення гідроксигрупи в спиртах:

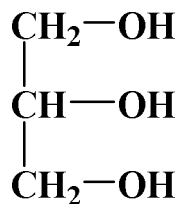


Багатоатомні спирти

Молекула може містити більше ніж одну гідроксигрупу. Наведені нижче речовини є приклади так званих багатоатомних спиртів, тобто, спиртів з кількома гідроксигрупами.



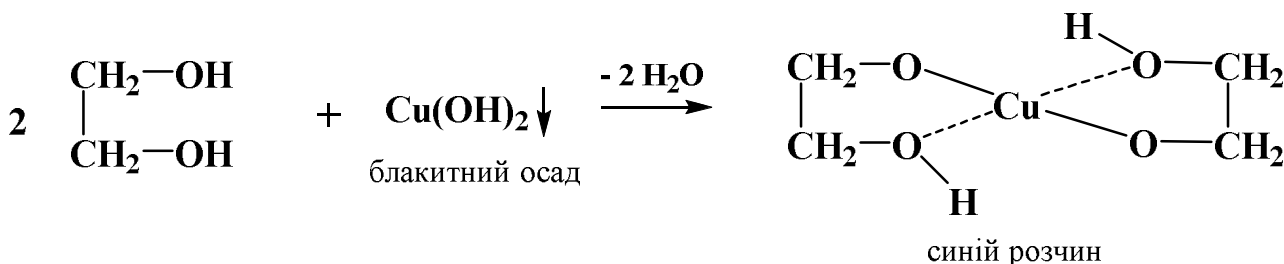
етиленгліколь,
1,2-етандіол



гліцерин,
1,2-пропантриол

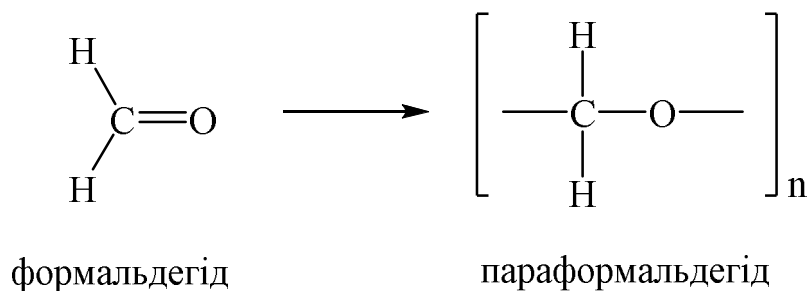
Найпростіша з них – етиленгліколь, або етан-1,2-діол – токсична речовина, яку використовують у якості антифризу (рідини, яка не замерзає при низьких температурах), друга – добре відомий гліцерин, або 1,2,3-пропантриол – нетоксична речовина, яка використовується у медицині, косметиці, харчовій промисловості (має солодкий смак) та інших сферах.

Особливістю багатоатомних спиртів є здатність утворювати комплексні сполуки з металами, зокрема, з купрумом: додавання свіжеутвореного осаду купрум(II)гідроксиду до багатоатомного спирту призводить до утворення розчину комплексної сполуки синього кольору – це є якісна реакція на багатоатомні спирти:



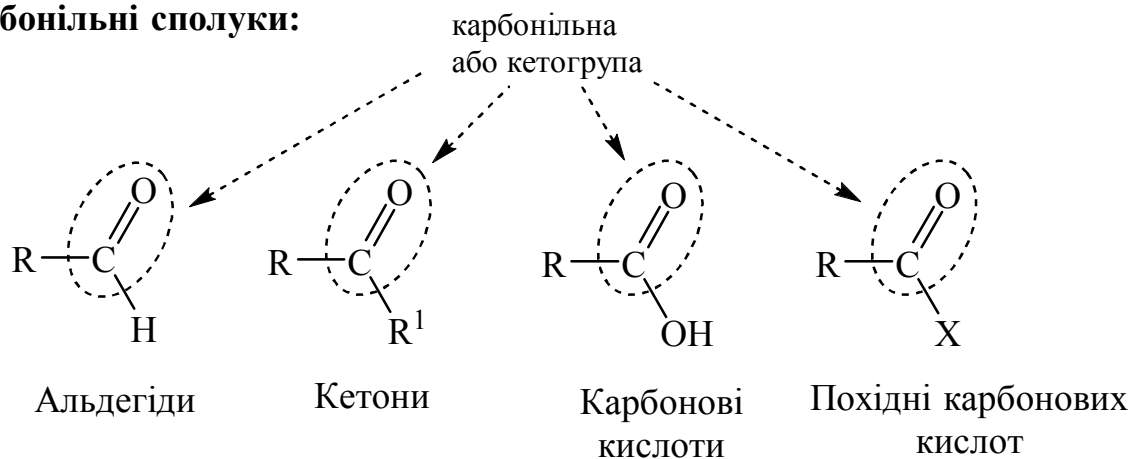
2.2 Альдегіди. Кетони

Формальдегід, HCHO – газ з різким запахом, токсичний, добре розчинний у воді; розчин відомий як формалін – антисептик. Формальдегід здатний зворотньо самодовільно полімеризуватись з утворенням твердої речовини – параформальдегіду – такої собі твердої форми формальдегіду, у якій його зручно зберігати:



Молекула формальдегіду містить карбонільну групу; ця речовина є найпростішим представником великого ряду карбонільних сполук, серед яких є альдегіди, кетони, карбонові кислоти та функціональні похідні карбонових кислот, тобто, сполуки з досить різноманітною будовою і, відповідно, різноманітними властивостями:

Карбонільні сполуки:



Звичайно, у хімічних властивостях карбонільних сполук є спільні риси, але предметом цієї лекції є лише альдегіди і кетони. Найвідоміші представники альдегідів і кетонів наведені у таблиці:

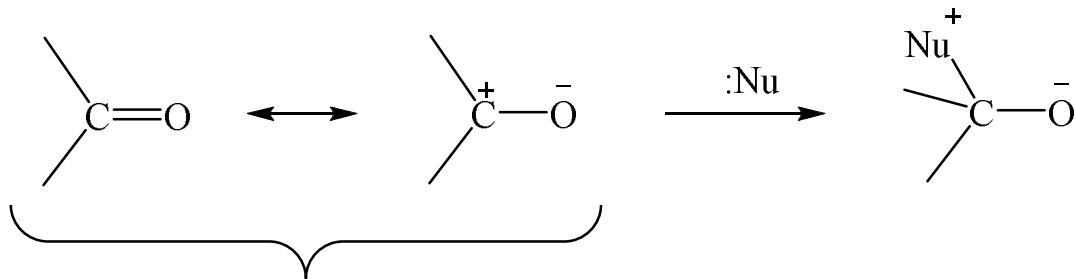
Назва за номенклатурою	Тривіальна назва	Будова	Т. кип., °С	Примітка
Метаналь, метановий альдегід	Формальдегід	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	-19	Газ з різким запахом, токсичний
Етаналь, етановий альдегід	Ацетальдегід, оцтовий альдегід	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	20	Летка рідина з різким запахом; подразнююча дія на дихальні шляхи
Пропанон, диметилкетон	Ацетон	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	56	Легкокипляча рідина з характерним запахом; поширений розчинник

Більшість альдегідів і кетонів є досить реакційними сполуками завдяки карбонільній групі; багато з них є цінними синтетичними реагентами і мають широке застосування в органічному синтезі та у цілому ряді галузей виробництва.

Хімічні властивості

1 Нуклеофільне приєднання до карбонільної групи

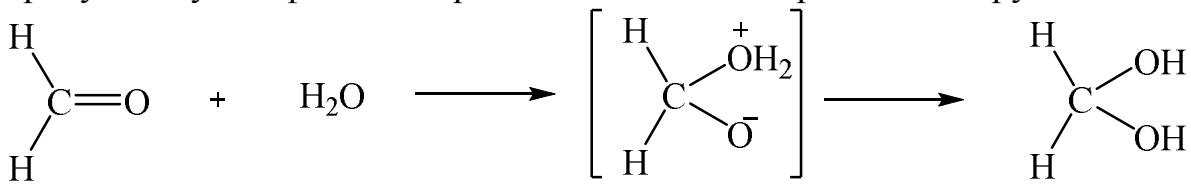
Це досить великий набір реакцій, характерний для карбонільних сполук в цілому. Справа в тому, що особливість будови карбонільної групи – поляризація π -електронної густини – робить атом Карбону π -дефіцитним, а відповідно, і схильним до атаки нуклеофілом¹:



Будову карбонільної групи можна представити таким чином

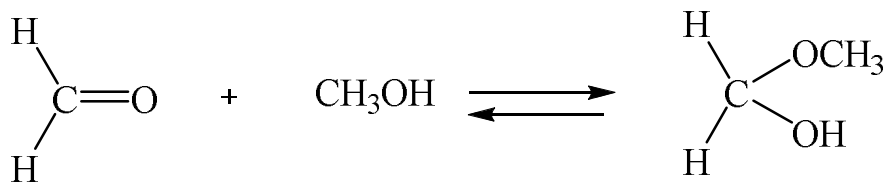
Приклади нуклеофілів, що здатні вступати з альдегідами і кетонами у реакцію: H_2O , CH_3OH (і інші спирти), NH_3 , CH_3NH_2 (і інші аміни), CN^- , HSO_3^- .

Так, у водному розчині альдегіди часто існують у вигляді гідратів – фактично, продуктів нуклеофільного приєднання води до карбонільної групи:

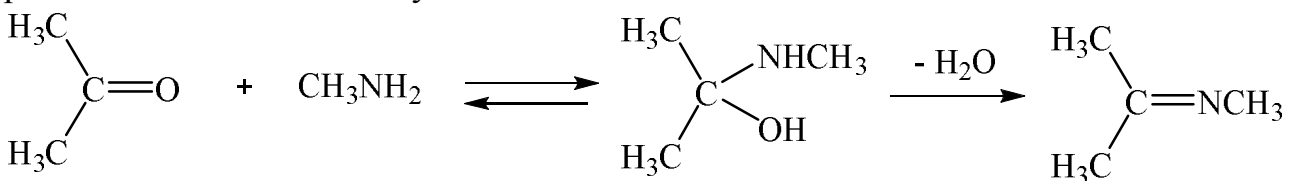


Гідрат формальдегіду

Так само, подібно до води, поведуть себе спирти в реакціях з альдегідами. Реакція може мати зворотний характер і має велике значення для живої природи в хімії цукрів:



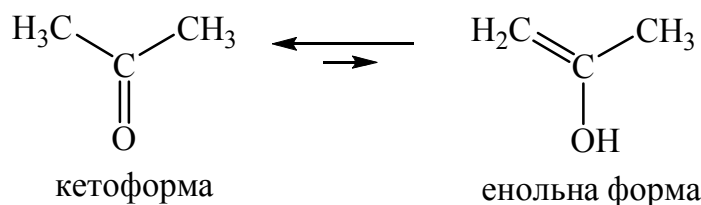
Реакція з амоніаком і амінами, як правило, не зупиняється на стадії приєднання; відбувається принаймні подальше елімінування молекули H_2O з утворенням подвійного зв'язку:



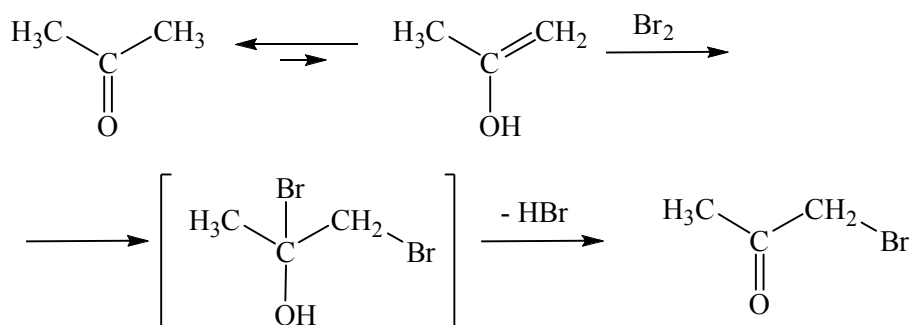
¹ Подвійна стрілка на схемі означає, що справжня будова частинки є дещо середнє між двома структурами. Не плутати з позначкою рівноваги!

2 Кето-енольна таутомерія та реакції, з нею пов'язані.

Для кетонів і альдегідів у рідинній фазі або у розчинах характерним є існування у вигляді рівноваги двох форм – кетоформи (відповідно, альдегідної форми) і так званої енольної форми (тобто, форми, яка містить етиленовий подвійний зв'язок – «ен», і гідроксигрупу – «ол»). Рівновага у більшості сполук майже повністю зсунута у бік кетоформи; наприклад, у випадку ацетону вміст енольної форми складає приблизно 0,01%:



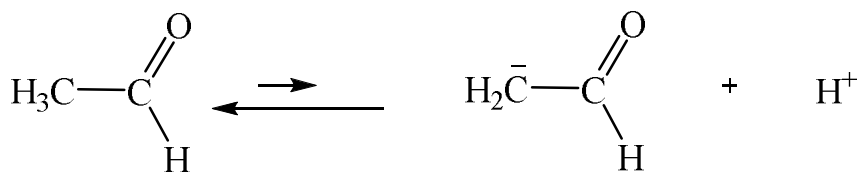
Оскільки рівновага між двома формами за умов кімнатної температури встановлюється досить швидко (такий тип рівноваги називають **таутомерією**), незважаючи на невеликий вміст енольної форми, сполука здатна поводити себе як типовий представник ненасичених сполук етиленового ряду, наприклад, знебарвлювати бром. Нагадаємо, цей тип реакції є електрофільним приєднанням; у цьому конкретному випадку, як ми бачимо, реакція не зупиняється на стадії приєднання, а відбувається елімінування молекули HBr і утворення подвійного зв'язку. Фактично, весь процес є еквівалентним заміщенню атома Гідрогену на бром:



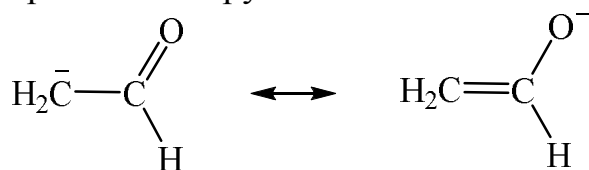
Нагадаємо лише, що у випадку алканів реакція заміщення перебігає принципово інакше – має радикальний характер і потребує ініціювання світлом, у випадку з кетонами це іонний процес.

3 Кислотні властивості

Молекулу альдегіду або кетону (за умов наявності атомів Гідрогену у **α -позиції** до карбонільної групи) можна розглядати як слабку кислоту за Бренстедом, якщо розглянути таку рівновагу дисоціації:

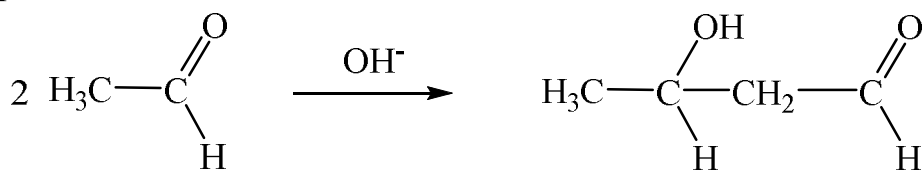


Аніонна форма стабілізована за рахунок делокалізації негативного заряду за участю π -системи карбонільної групи:



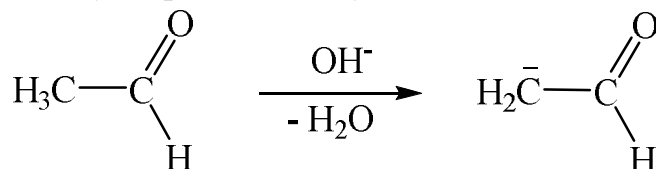
Незважаючи на подібний ефект, кислотність сполуки є досить низько, і може бути виявлена лише в результаті реакції взаємодії з досить сильними основами.

Так, наприклад, відомо, що оцтовий альдегід під дією луку вступають в альдольну реакцію:

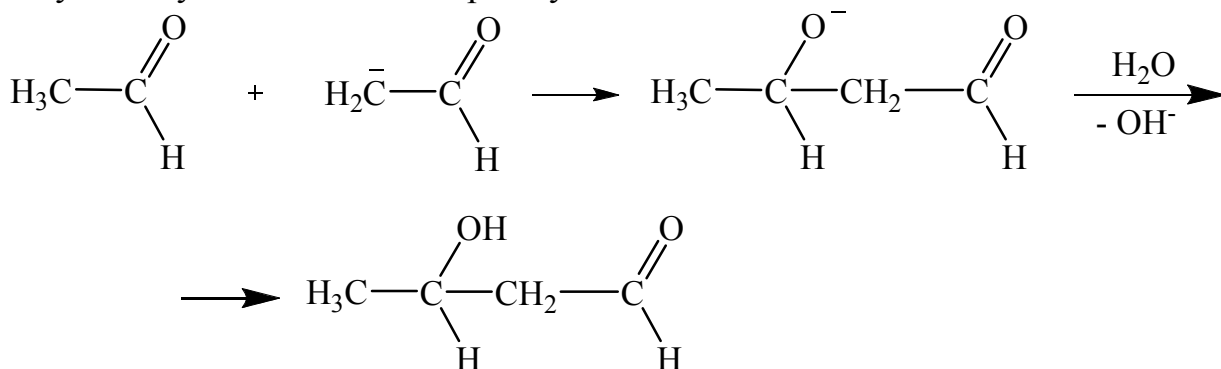


Як пояснити перебіг цього процесу?

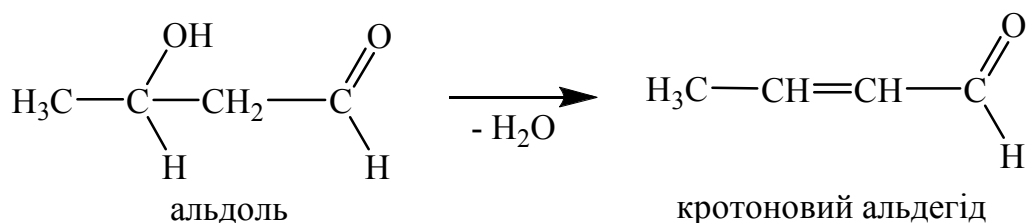
Першою стадією є утворення аніону під дією сильної основи – OH^- :



Утворений аніон є досить сильним нуклеофілом і здатний вступати у реакцію нуклеофільного приєднання з карбонільною групою іншої молекули альдегіду з наступною стадією гідролізу:

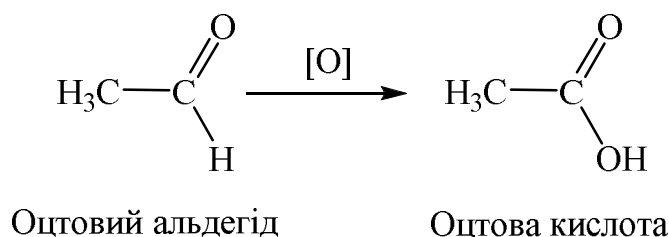


Часто в результаті альдольної реакції відбувається спонтанне розігрівання реакційної суміші, і продукт альдольної реакції – альдоль втрачає молекулу води, перетворюючись на ненасичену сполуку (у даному випадку кротоновий альдегід); у цьому випадку реакція носить назву кротонова конденсація:

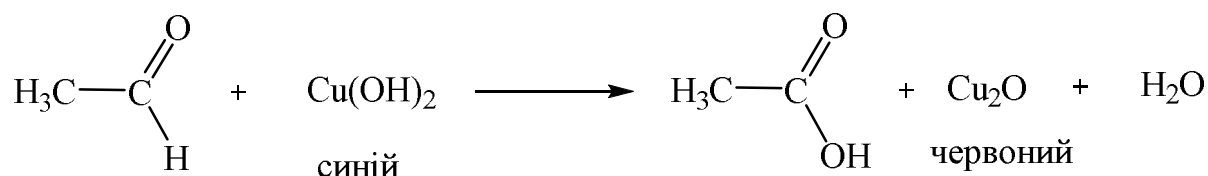


4 Окиснення

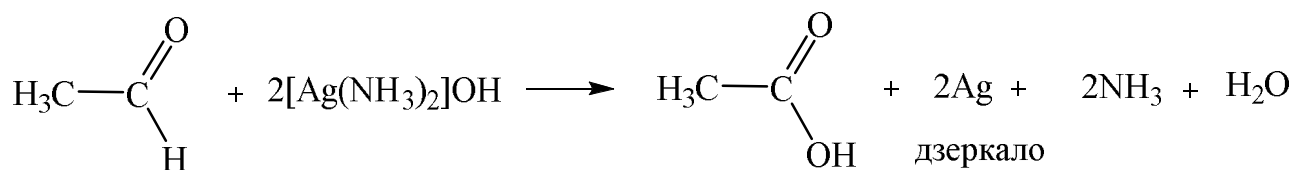
Альдегіди здатні досить легко окиснюватись з утворенням карбонових кислот. Часто ця реакція перебігає самодовільно під дією кисню повітря:



Легку здатність до окиснення під дією ряду реагентів іноді використовують для якісної ідентифікації альдегідної групи. Наприклад, окиснення купрум(II)гідроксидом супроводжується зміною забарвлення від синього ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) до червоного (Cu_2O):



Окиснення аміачним розчином аміачного комплексу срібла (отримують додаванням надлишку аміаку до солі срібла – утворений спочатку осад Ag_2O розчиняється внаслідок утворення комплексної сполуки) призводить до утворення металічного срібла у вигляді дзеркальної поверхні на стінці реакційного посуду (реакція «срібного дзеркала»):

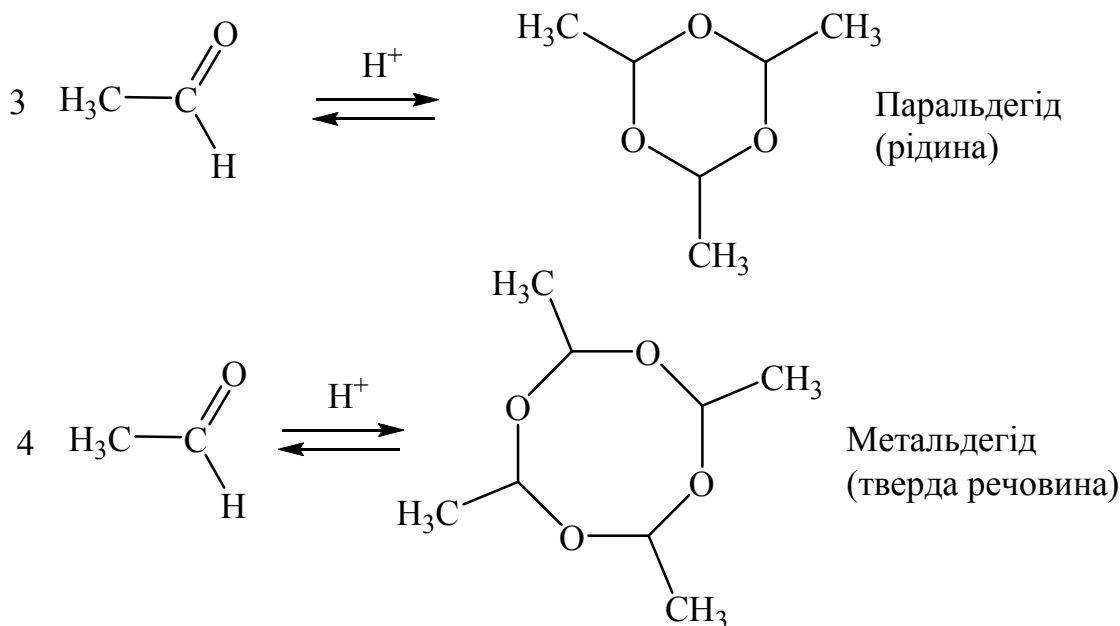


Варто відзначити, що кетони не дають подібних реакцій. Взагалі, окиснення кетонів – процес, який перебігає з розривом С-С зв'язку, відповідно, перебігає у значно більш жорстких умовах і потребує більш сильних окисних реагентів, часто не є селективним і супроводжується деструкцією продуктів.

5 Полімеризація

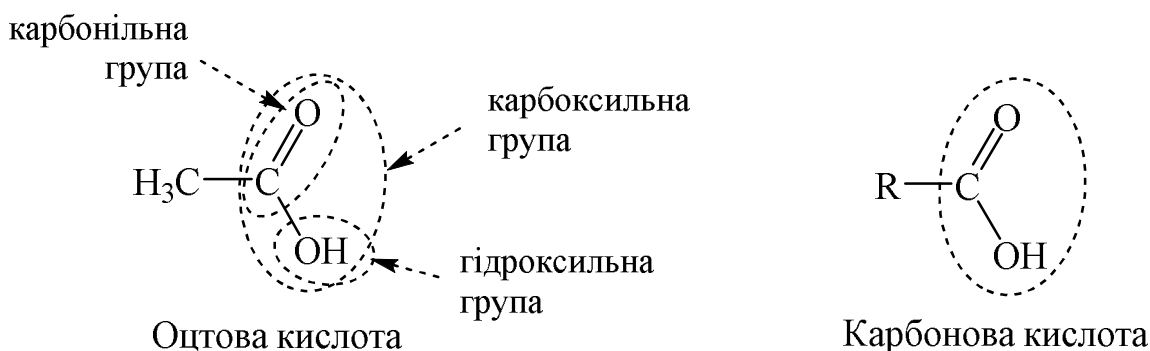
Подібно до формальдегіду, полімеризацію якого ми вже розглянули, здатний поводити себе і оцтовий альдегід, однак, утворюючи при цьому не полімер, а димер – паральдегід, або тример – метальдегід. Перший – рідина, яка має снотворну дію і колись використовувався як снодійне, другий – тверда речови-

на, використовується як сухе пальне. Полімеризація перебігає під дією мінеральних кислот (HCl , H_2SO_4) та є зворотним процесом:



2.3 Карбонові кислоти

Оцтова кислота CH_3COOH – найбільш відомий представник класу карбонових кислот, використовується в кулінарії, найчастіше у вигляді водного 9%-ного розчину – харчового оцту. Молекула оцтової кислоти складається з карбоксильної групи COOH і гідрогенкарбонового радикалу CH_3 .



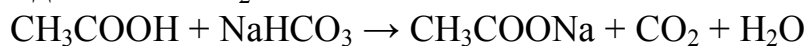
Як бачимо, карбоксильна група є дещо складною групою, у тому плані, що вона фактично складається з двох простіших функціональних груп – карбонільної і гідроксигрупи. У зв'язку з цим логічно припустити, що хімічні властивості карбонових кислот будуть дещо схожими з властивостями спиртів і альдегідів / кетонів. І в якомусь сенсі так воно і є: найбільш важливі групи реакцій карбонових кислот – це: 1) кислотні властивості (зумовлені наявністю гідроксигрупи); 2) нуклеофільне приєднання до карбонільної групи. Розглянемо особливості карбонових кислот, порівнявши їх хімічні властивості з представниками інших відомих нам класів сполук.

Таблиця 2.1 – Окремі найбільш відомі представники класу карбонових кислот

Назва за номенклатурою	Тривіальна назва	Будова	Т. пл / кип., °С	Примітка
1	2	3	4	5
Метанова кислота	Мурашина кислота	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	8 / 101	Входить до складу отрути мурах і кропиви. У медицині – у вигляді розчину в етанолі під назвою «мурашиний спирт». У чистому вигляді – рідина з різким запахом; надзвичайно опіконебезпечна.
Етанова кислота	Оцтова кислота	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	17 / 118 С	У чистому вигляді – рідина з різким запахом («льодяна оцтова кислота»).
Щавелева кислота	Етандіова кислота	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Тверда речовина; розкл. при нагр.	Представник класу дикарбонових кислот. Міститься в щавлі та інших рослинах у вільному вигляді та у вигляді солей. У чистому вигляді – помірно токсична.
Лимонна кислота	3-Гідрокси-3карбоксіетандіова кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	153, розкл.	Представник карбонових кислот, що містять гідроксигрупу. Входить до складу лимону. Широко використовується у кулінарії. Є важливим метаболітом багатьох споживаних речовин.

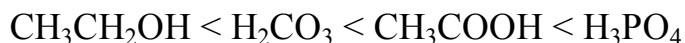
1 Кислотні властивості

Оцтова кислота взаємодіє з харчовою содою – натрій-гідрогенкарбонатом (NaHCO_3) – з виділенням CO_2 :

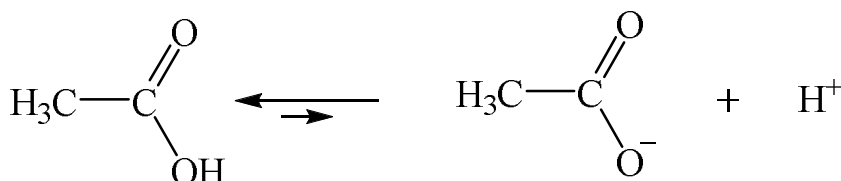


Етиловий спирт не здатний робити щось подібне. Це все означає, що за своєю кислотністю оцтова кислота перевищує спирт і карбонатну кислоту. Тут

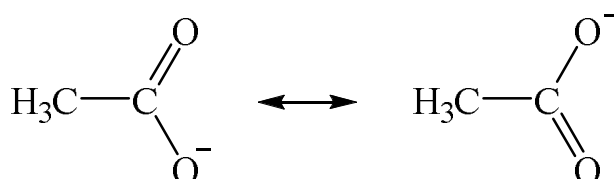
слід відзначити одразу, що карбонові кислоти насправді є слабкими кислотами, і більшість мінеральних кислот (за винятком H_2CO_3 і H_3BO_3) мають вищу кислотність:



Питання: Чому карбонові кислоти мають вищу кислотність, ніж спирти? Для відповіді слід згадати, що кислотність за Бренстедом кількісно характеризується станом рівноваги дисоціації, тобто, константою дисоціації:



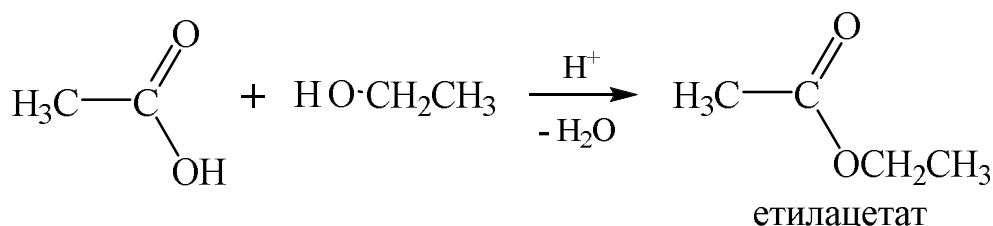
Зрозуміло, що чим стабільніше дисоційована форма (тобто, форма у правій частині рівняння реакції дисоціації), тим більше рівновага зсунута у бік цієї форми і тим більше кислотність. Тепер треба довести, що у випадку карбонової кислоти ми маємо додатковий фактор стабілізації дисоційованої форми (порівняно з дисоційованою формою спирту); для цього розглянемо її будову:



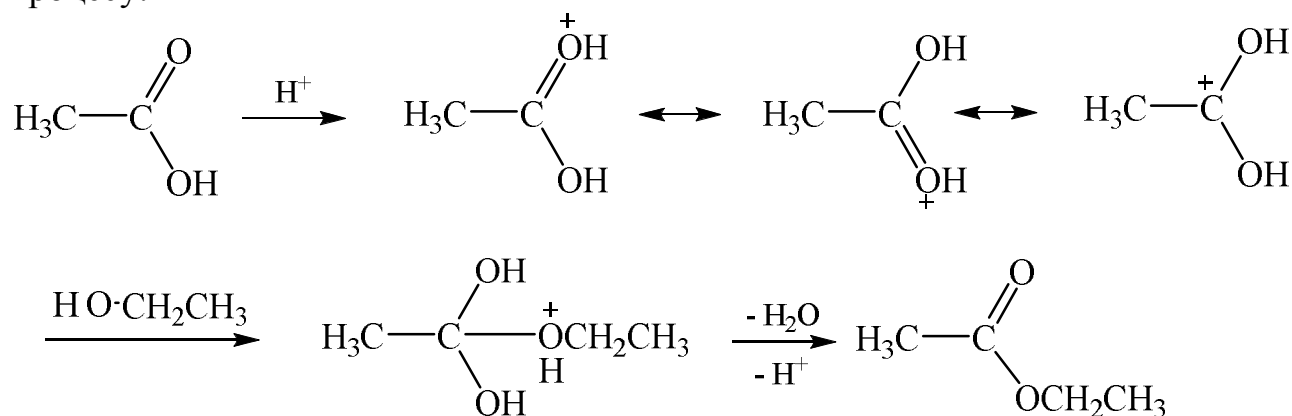
Ми бачимо, що будова аніону може бути представлена як суперпозиція (~змішування) двох топологічно еквівалентних структур з рівною енергією. Це означає, що негативний заряд в аніоні розподілений рівномірно між двома Оксигенами, і порядок зв'язків між Карбоном і обома Оксигенами є рівним! Делокалізація електронної густини в аніоні за участю π -системи є фактором стабілізації частинки – це і є той самий фактор, який відсутній у аніоні спирту (за відсутністю там π -системи взагалі).

2 Нуклеофільне приєднання до карбонільної групи

Карбонові кислоти при взаємодії зі спиртами за умов кислого каталізу та дегідратуючого реагенту утворюють естери:



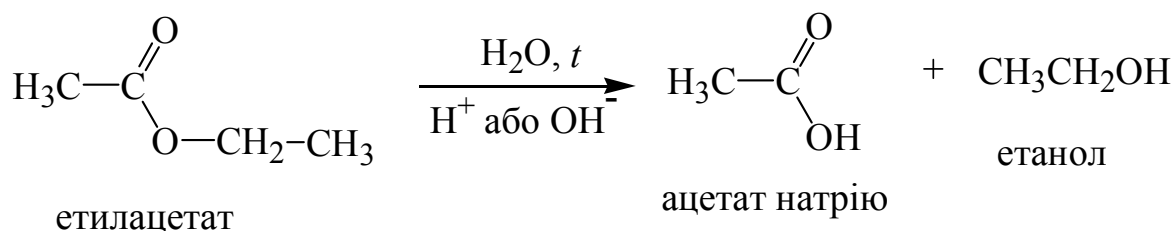
Чому цю реакцію слід віднести саме до нуклеофільного приєднання? Справа в тому, що нуклеофільне приєднання є ключовою стадією цього процесу:



Нуклеофілом тут виступає молекула спирту, але це занадто слабкий нуклеофіл; якщо з альдегідами або кетонами він здатний реагувати безпосередньо (реакція має зворотній характер – згадаємо напівацеталі), то у випадку карбонових кислот карбонільна група потребує додаткової активації протонуванням (перша стадія процесу – взаємодія з H^+). Утворений катіон є більш реакційним (завдяки позитивному заряду) і приєднує молекулу спирту, утворюючи продукт приєднання, який надалі втрачає молекулу води і перетворюється в естер.

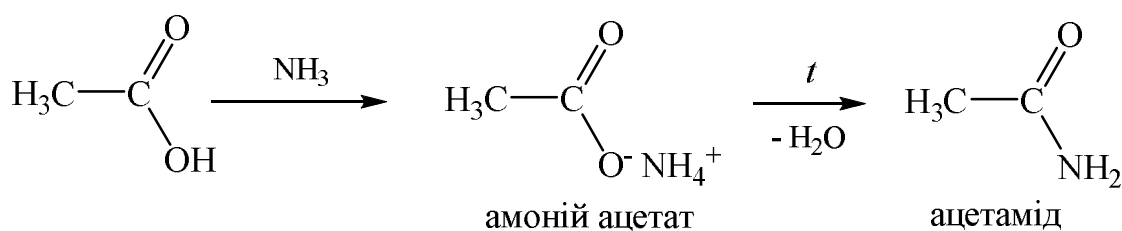
Етилацетат використовують як розчинник.

Реакція утворення естера здатна перебігати у зворотному напрямку при додаванні води. Зворотний процес має назву гідроліз і каталізується кислотами або лугами:



Слід відзначити, що реакція нуклеофільного приєднання – це саме та реакція, яка забезпечує перетворення між карбоновими кислотами та їх похідними різних класів (аміди, ангідриди і галогенангідриди та інші).

Наприклад, ацетамід (амід оцтової кислоти) CH_3CONH_2 – представник класу амідів карбонових кислот - утворюється при дії аміаку на оцтову кислоту і термічному розкладі амонійної солі, яка утворилася:

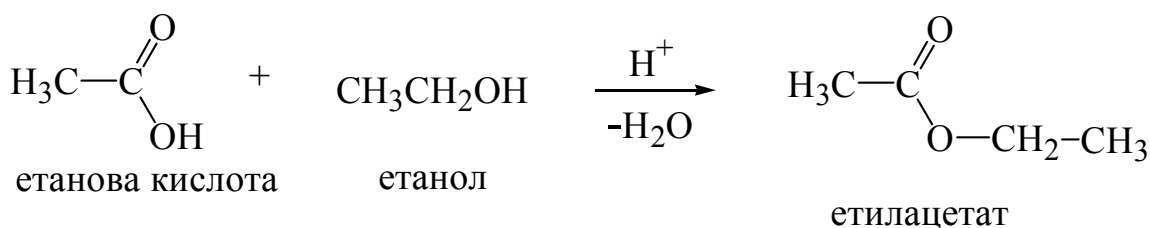


Нуклеофілом в цій реакції формально виступає амоніак. Оскільки амонійні солі карбонових кислот є досить стабільними речовинами, їх розклад потребує високої температури, і такий метод не є універсальним для отримання амідів карбонових кислот (більшість речовин при цьому розкладаються). Амідів карбонових кислот зазвичай отримують іншими способами.

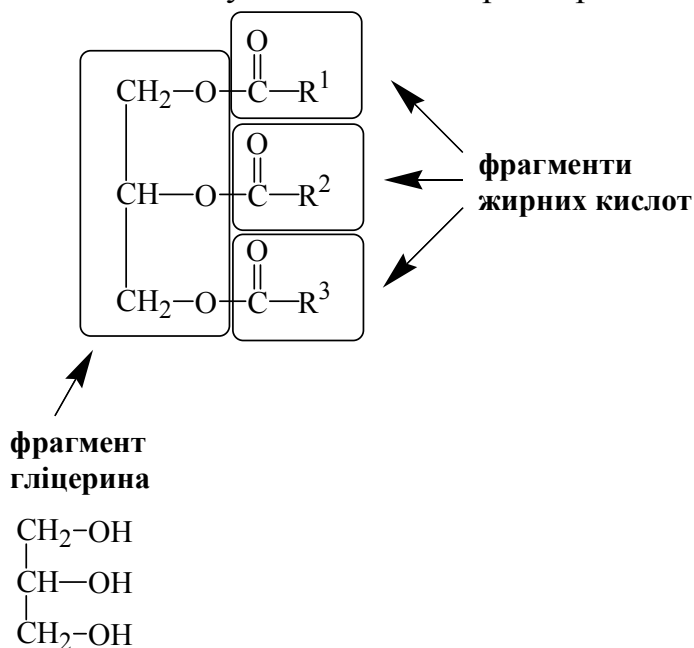
2.4 Естери. Жири

Разом з вуглеводами і білками, жири — один з головних компонентів їжі. В живих організмах жири виконують насамперед структурну й енергетичну функції: вони є основним компонентом клітинної мембрани, в жирових клітинах зберігається енергетичний запас організму. Енергетична цінність жиру приблизно дорівнює 9,1 ккал/г (38 кДж/г). (Тобто, енергія, яка виділяється в процесі розкладання 1 грама жиру, приблизно, дорівнює підняттю маси ≈ 4000 кг на висоту 1 метр).

Щоб розібрати будову молекули жиру, пригадаємо реакцію естерифікації за участю молекул карбонової кислоти й спирту, що перебігає з утворенням естеру.



Молекула жиру за своєю будовою також є естером, з тією особливістю, що в якості спирту виступає триатомний спирт гліцерин (пропантриол-1,2,3), а в якості карбонових кислот виступають вищі жирні карбонові кислоти.



де R^1 , R^2 , R^3 – вищі гідрогенкарбонні радикали жирних кислот, можуть бути насиченими або ненасиченими.

Природні жири (тригліцериди) містять в своєму складі три кислотних радикала, з нерозгалуженою будовою й парним числом атомів Карбону.

Розглянемо основні жирні кислоти.

Насичені:

Алканові кислоти:

– стеаринова ($C_{17}H_{35}COOH$)

– пальмітинова ($C_{15}H_{31}COOH$)

Ненасичені:

Алкеніві кислоти:

– олеїнова ($C_{17}H_{33}COOH$, 1 подвійний зв'язок)

Алкадієнові кислоти:

– ліолева ($C_{17}H_{31}COOH$, 2 подвійні зв'язки)

Алкатриєнові кислоти:

– ліоленова ($C_{17}H_{29}COOH$, 3 подвійні зв'язки)

– арахідонова ($C_{19}H_{31}COOH$, 4 подвійні зв'язки).

Більшість ненасичених кислот, що входять до складу природних жирів, мають цис-конфігурацію.

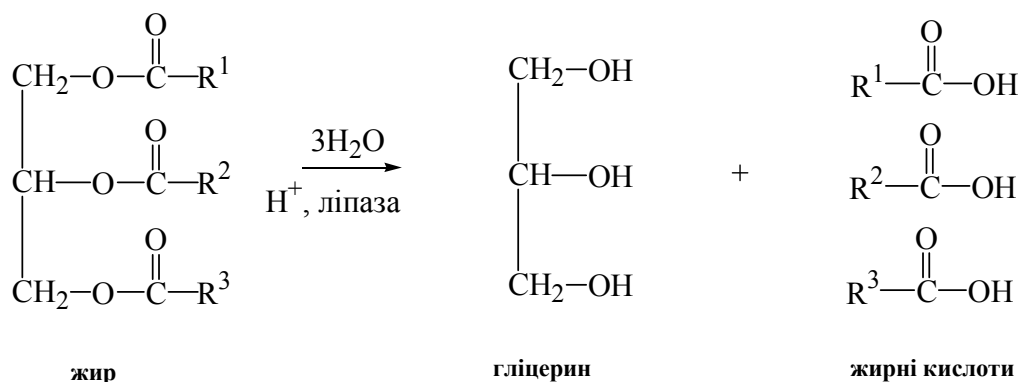
Важливо, що до складу однієї молекули жиру можуть входити різні залишки жирних кислот: як насичених, так і ненасичених. Це є визначальним фактором фізичних властивостей жиру. Так, відомо, що рослинні жири містять більше залишків ненасичених кислот, вони є в основному рідкими (оліями). Тваринні жири (наприклад, свинячий, баранячий) є твердими, тому що складаються в основному із залишків насичених карбонових кислот.

Приблизний склад твердих жирів та олій					
	Залишки вищих карбонових кислот, ваг. %				
	Пальмітинова	Стеаринова	Олеїнова	Ліолева	Ліоленова
вершкове масло	25	11	34	6	5
соняшникова олія	11	4	38	46	–
оливкова олія	10	2	82	4	–
льняна олія	5	3	5	62	25
баранячий жир	38	30	35	3	9
яловичий жир	31	26	40	2	2
свинячий жир (сало)	27	14	45	5	5
жири в організмі людини	25	8	46	10	–

Хімічні властивості

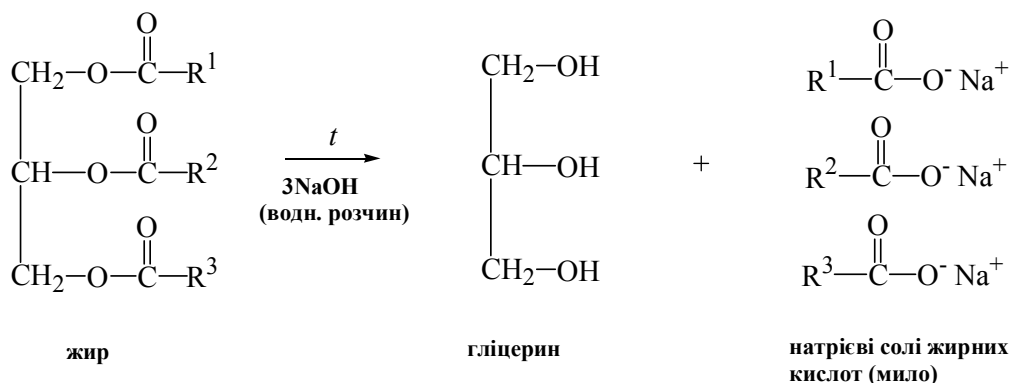
1 Гідроліз жирів

У процесі гідролізу за наявності води, кислот, лугів, ферментів та дії високої температури жири розщепляються на гліцерин і жирні кислоти.



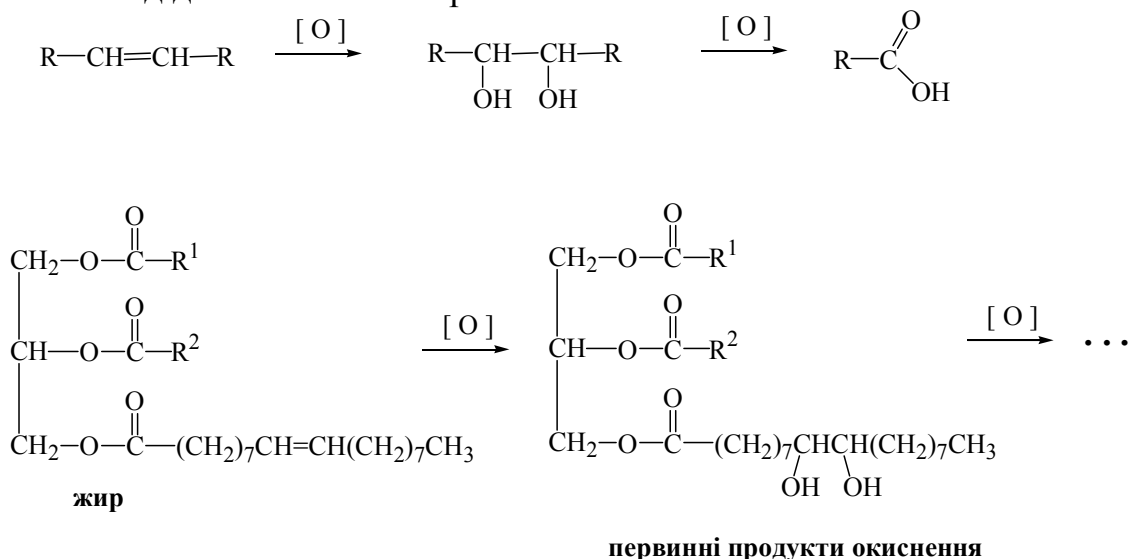
Процес гідролізу відбувається в організмі людини в процесі засвоєння їжі за участю ферменту ліпази.

Природні жири є сировиною для отримання мила (натрієві й калієві солі жирних кислот). Реакцією, що лежить в основі є також реакція гідролізу концентрованим розчином лугу.



Якщо в процесі гідролізу накопичуються низькомолекулярні жирні кислоти (наприклад, масляна (бутанова)), то продукт набуває гіркого смаку і неприємного різкого запаху. Такий процес називають гідролітичним згіркненням. Це є однією з причин погіршення якості жирів, ліпідів зерна, борошна, крупи і т.і. й зрештою призводить до їх псування. Особливо цей процес прискорюється з підвищенням вологості продуктів, температури й активності ліпази.

Жири як сполуки, молекули яких містять подвійні зв'язки, піддаються окисненню під дією кисню повітря:

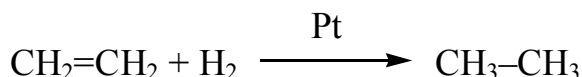


Продуктами окиснення є шкідливі для організму та неприємні на смак нижчі жирні кислоти, зокрема, масляна – речовина, що зумовлює запах прогірлого жиру.

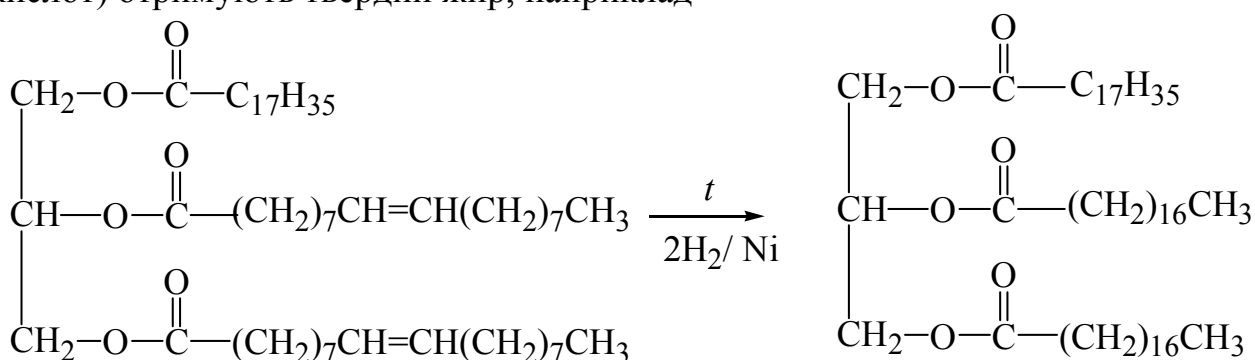
2 Гідрування жирів

У харчовій промисловості часто перетворюють рідкий жир на твердий, що підвищує термін його зберігання. Наприклад отримання маргарину з олії.

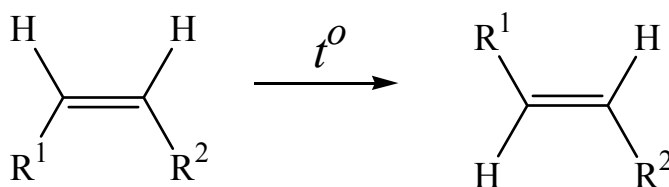
В основі цього процесу лежить реакція каталітичного гідрування алкенів (приєднання водню):



В процесі реакції з ненасиченої сполуки утворюється насичена. Аналогічно, при гідруванні жиру з рідкого жиру (що містить більше ненасичених залишків кислот) отримують твердий жир, наприклад



Процес гідрування технічної речовини не є стехіометричним і, як правило, не буває доведений до повного насичення, тобто, у продукті залишається деяка кількість подвійних зв'язків. Побічним процесом при гідруванні жиру є цис-транс-ізомеризація таких подвійних зв'язків:



цис-зв'язок

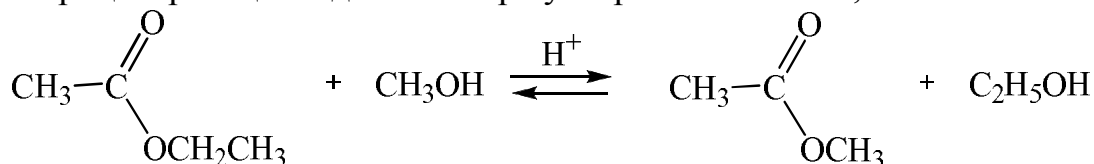
транс-зв'язок

Споживання харчових продуктів з високим рівнем вмісту транс-ізомерів може спричинити різні серцево-судинні й онкологічні захворювання, а також хворобу Альцгеймера.

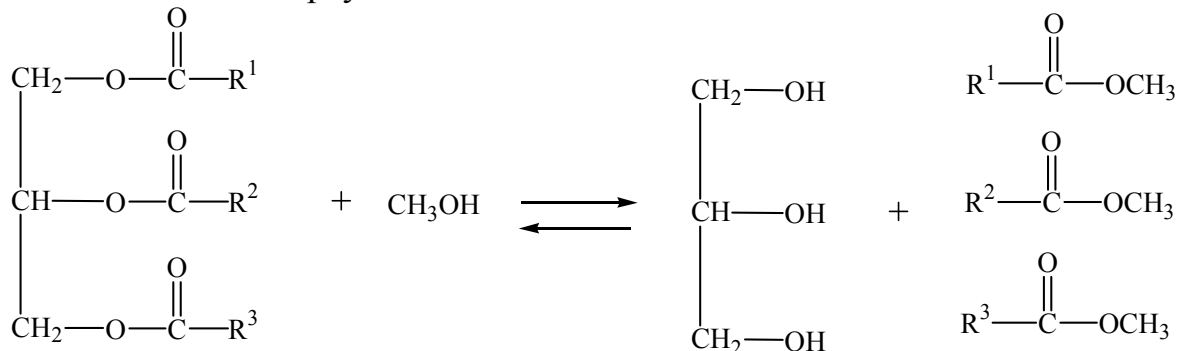
Існують дві технології одержання твердого жиру з рослинних олій: гідрування й переестерифікація. На сьогодні більш актуальною стає технологія переестерифікації. Це обумовлено тим, що така технологія дає можливість уникнути утворення транс-ізомерів у кінцевому продукті, або знизити їх вміст до мінімуму.

Іншим важливим використанням реакції переестерифікації саме рослинних жирів є отримання біодизелю.

В процесі реакції з одного естера утворюється інший, більш легкий.



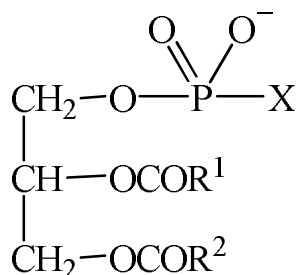
Переестерифікація рослинного жиру здійснюється за допомогою етилового або метилового спирту:



жир

біодизель

Слід зазначити, що жири входять до складу більшого класу органічних сполук – ліпідів. Якщо до складу молекули тригліцериду входять залишки не тільки карбонових кислот, а й зокрема неорганічних, наприклад, фосфатної, ми отримуємо фосфоліпід

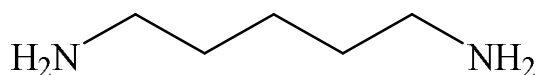


Це сильно урізноманітнює властивості матеріалів. Наприклад, сало містить значну кількість фосфоліпідів, це робить його механічно і термічно досить стійким, завдяки наявності в молекулах фосфоліпідів як полярних, так і неполярних груп.

Ліпіди різної будови поширені в природі, зокрема, утворюють клітинні біомембрани.

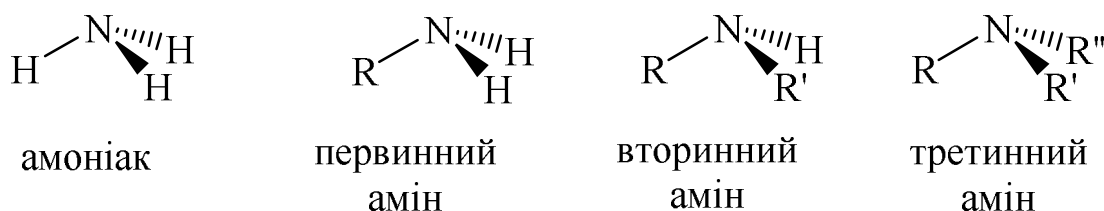
3 АМІНИ. АМІНОКИСЛОТИ. БІЛКИ

Сполука, формула якої показана нижче – так званий Кадаверин (від лат. Cadaver – труп) – продукт гниття білкового матеріалу, сильно токсична речовина з надвичайно неприємним запахом – є представником класу амінів, бо містить аміногрупу NH₂ (навіть дві):



Аліфатичні аміни – сполуки, які містять **трикоординований Нітроген** (подібно до амоніаку), поєднаний з одним, двома або трьома аліфатичними ра-

дикалами; відповідно до кількості таких радикалів розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:

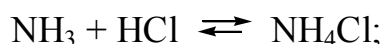


Аміни мають не тільки будову, а і властивості, певною мірою подібні до амоніаку. Нижчі аміни є газоподібними речовинами, добре розчинними у воді; більшість амінів мають сильний неприємний запах.

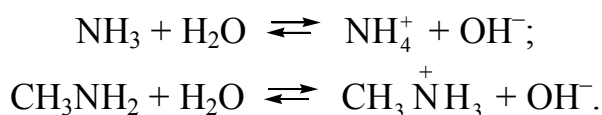
Хоча у вільному стані у природі аміни є лише продуктами розпаду, аміногрупа є надзвичайно поширеною у будові природних сполук, зокрема, в амінокислотах. Тому розуміння властивостей амінів як простіших носіїв цієї функціональної групи є важливим для розуміння функціонування живої природи в цілому.

Розглядати хімічні властивості амінів зручно, порівнюючи їх з амоніаком, і одночасно первинні, вторинні, третинні аміни між собою.

Так, наприклад, амоніак відомий своїми **основними властивостями** і здатністю утворювати солі:

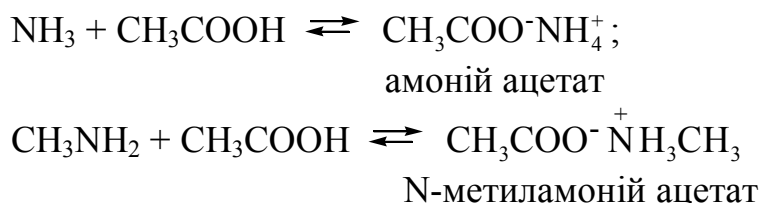


Аміни поведуть себе подібним чином. Ці сполуки подібно до амоніаку (NH_3) проявляють властивості слабких основ, тобто у водних розчинах вони існують у частково протонованій формі:



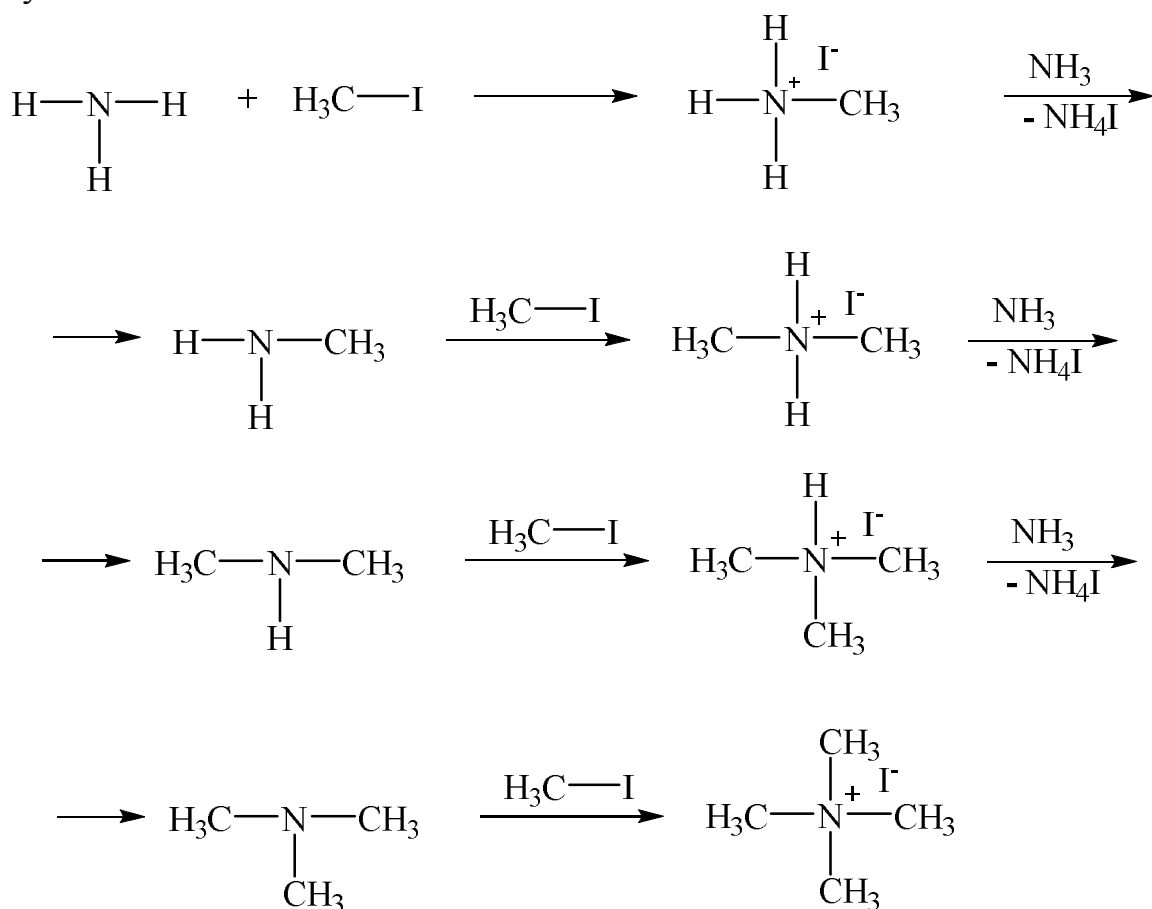
Аміни в розчинах є основами, дещо сильнішими за амоніак.

З кислотами ці сполуки утворюють солі:

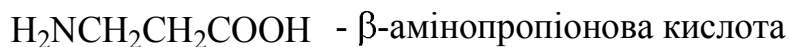
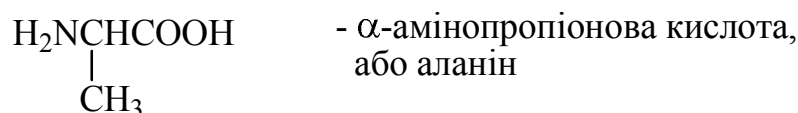
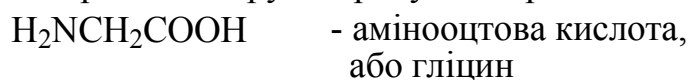


Алкілювання. Реакція утворення аміну пов'язана зі взаємодією амоніаку з алкілюючим реагентом (наприклад, алкілгалогенід), скажімо, CH_3I (чому не CH_3Cl ?), тобто, процесом алкілювання, в результаті чого утворюється ковалентний зв'язок N-C.

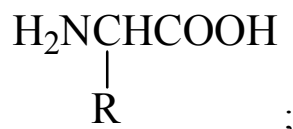
Часто реакція не зупиняється на цьому, а відбувається вторинне, третинне аклілування



Наступний клас речовин, що містять аміногрупу – амінокислоти, сполуки в молекулах яких окрім аміногрупи присутня карбоксильна група, наприклад:

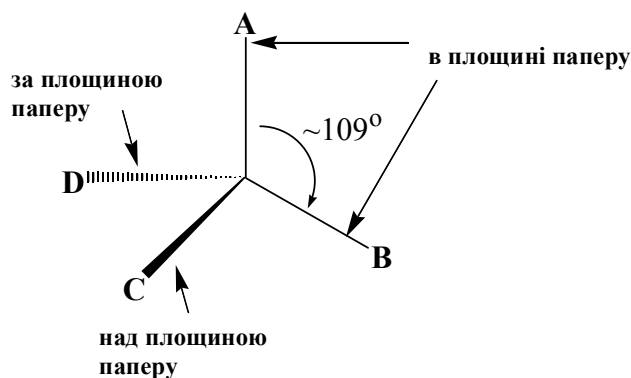


В нашому курсі ми будемо розглядати лише α -амінокислоти, тому що залишки лише цих амінокислот входять до складу білків, інакше кажучи нас будуть цікавити сполуки загальної формули

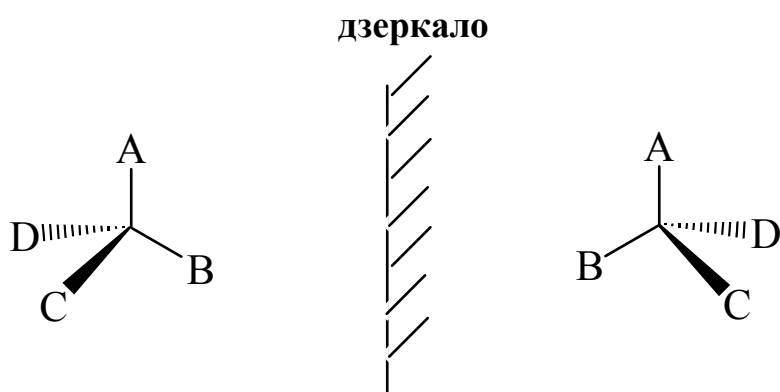


Для α -амінокислот характерним є особливий тип ізомерії - так звана оптична ізомерія. Розглянемо детально.

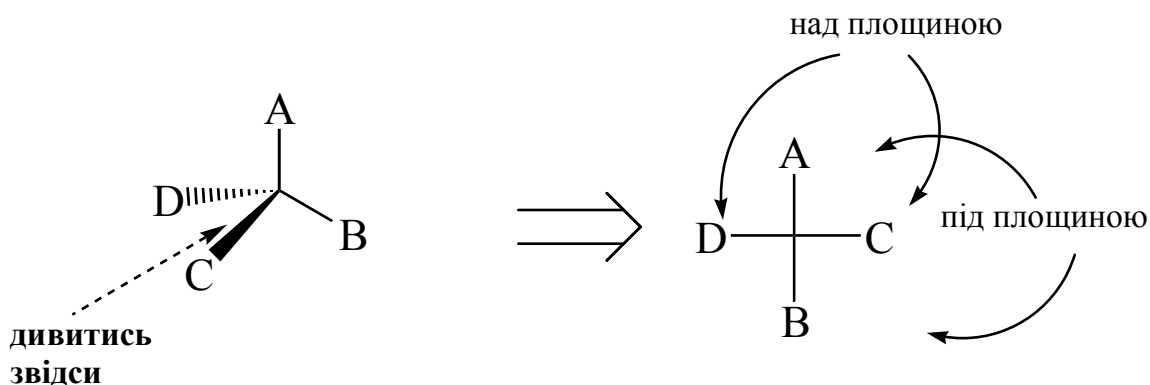
Як ми вже знаємо, атом Карбону має тетраедричну будову, тобто чотири зв'язки з іншими атома рівно віддалені один від одного, начебто утворюють тетраедр.



Для оптичної ізомерії є необхідним наявність атома Карбону, зв'язаного з чотирма різними замісниками – асиметричного атома Карбону. Якщо дві молекули є дзеркальним відображенням одна одної, то вони є оптичними ізомерами.



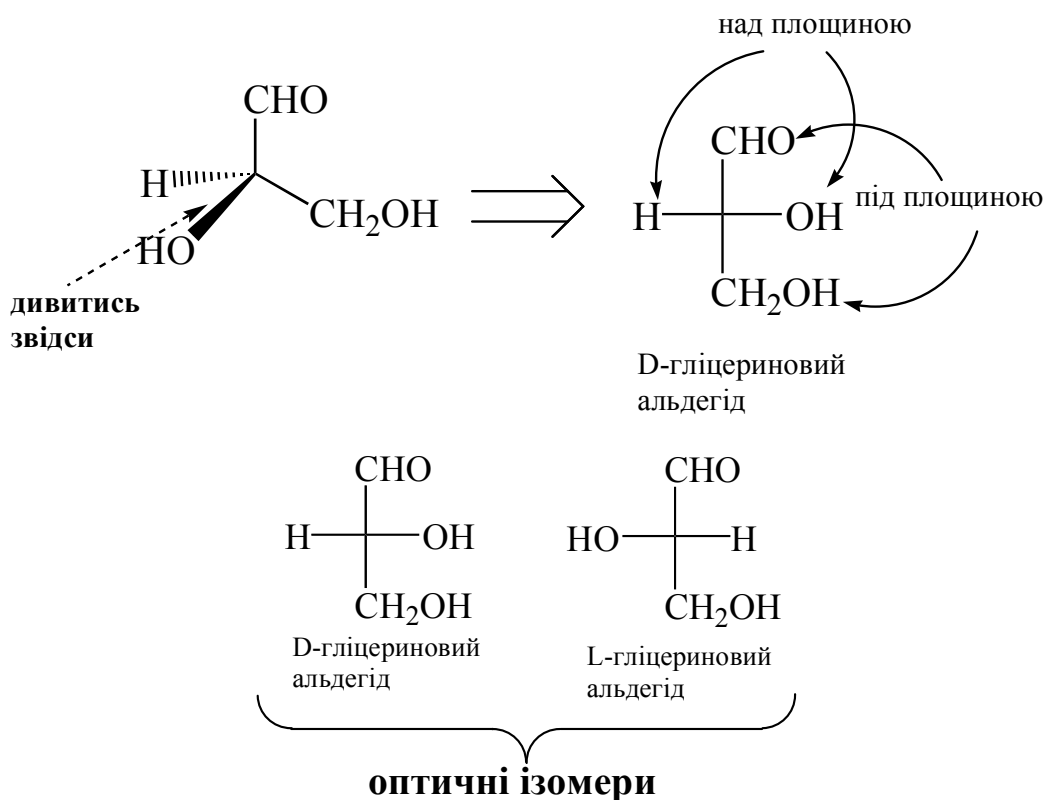
Для зображення оптичних ізомерів існує й інший спосіб. Уявімо молекулу під кутом, показаним стрілкою:



Взагалі, якщо бачимо сполуку в такій проекції, то слід розуміти, що замісники, розташовані горизонтально (в нашому випадку C і D) розташовані над площиною паперу, а замісники, розташовані вертикально (в нашому випадку A і B) – за площиною.

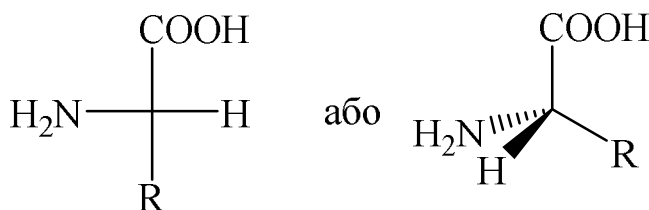
Еталонною речовиною для оптичної ізомерії є гліцеринний альдегід.

Ця речовина належить до альдегідоспиртів, тобто молекула містить альдегідну й спиртові групи й, звісно, асиметричний атом Карбону.



Про належність амінокислоти до D- чи L-ряду роблять висновки по розташуванню в просторі атомних груп біля останнього асиметричного атома Карбону (він є передостаннім в ланцюзі): якщо конфігурація співпадає з конфігурацією D-гліцеринового альдегіду, то амінокислота належить до D-ряду.

Всі природні амінокислоти (за винятком гліцину) є L-амінокислотами, тобто мають наступну конфігурацію:



Щодо гліцину, ця сполука може проявляти властивості як кислоти, так й основи. У водних розчинах вона існує у вигляді так званої мезоіонної (цвітеріонної) форми:



Природні амінокислоти мають різні властивості, залежно від замісника R в молекулі, що може містити функціональні групи, різні за своїми властивостями.

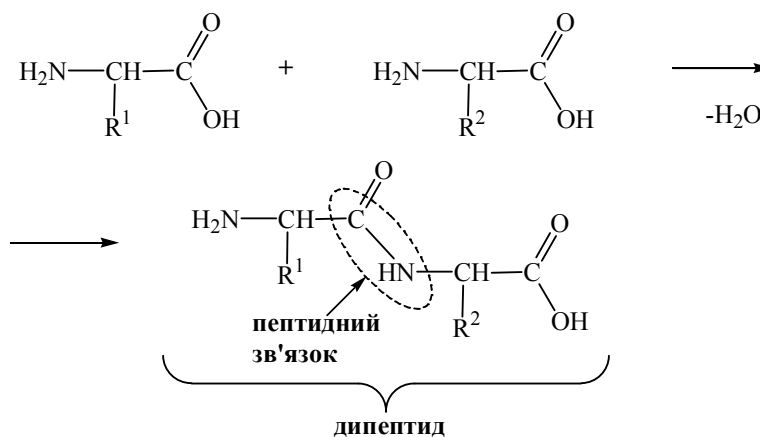
Основні природні амінокислоти наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Приклади природних амінокислот

Формула	Назва
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	гліцин
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	аланін
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	цистеїн
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	фенілаланін
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	гістидин
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	аспарагінова кислота

Як бачимо, амінокислоти можуть містити полярні або неполярні функціональні групи, різні за своїм розміром і кислотністю. Це забезпечує різноманітність просторової структури білків, які вони утворюють, їх багатофункціональність.

Дві молекули амінокислот в результаті процесу конденсації можуть утворювати пептидний зв'язок:



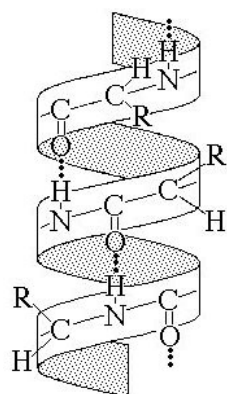
Реакція конденсації не є селективною і ми отримаємо суміш продуктів. Наприклад, якщо провести реакцію конденсації суміші з двох амінокислот ми отримаємо дипептиди, трипептиди, поліпептиди.

Важливим для нас є те, що природні білки є поліпептидами, тобто їх молекули побудовані з великої кількості залишків амінокислот, поєднаних пептидним зв'язком. Амінокислотна послідовність для кожного білка є, як правило, чітко визначеною і характеризує первинну структуру білка.

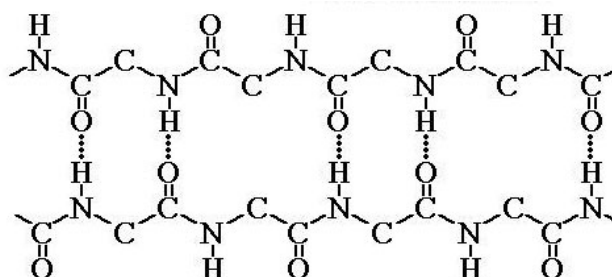
Білки – це речовини з багаторівневою організацією молекулярної будови. Інакше кажучи, їх молекули характеризуються первинною, вторинною, третинною і четвертинною структурою.

Первинна структура, як зазначалося вище, характеризується послідовністю амінокислот у поліпептиді.

Для розгляду питання вторинної структури, необхідно пригадати, як утворюється водневий зв'язок. В макромолекулах білків водневий зв'язок може утворюватися між функціональними групами C=O та N-H різних пептидних зв'язків: C=O . . . H-N. Саме цей зв'язок зумовлює утворення вторинної структури білкової молекули. Вторинна структура може бути двох основних типів – α -спіраль та β -лист:

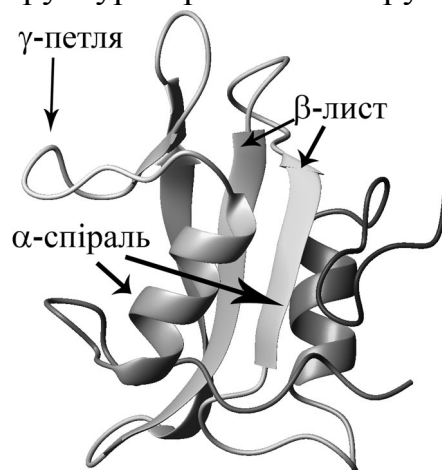


α -спіраль



β -лист

Макромолекула білку може містити фрагменти, що характеризуються різним типом вторинної структури, як показано на рисунку нижче. Зверніть увагу, що α -спіралі й β -листи є рухливими і, як правило, у макромолекулі мають неправильну форму. Така тривимірна будова молекули білку зі скрученими фрагментами вторинних структур є третинною структурою.



Нарешті, дві або більше молекул білків здатні утворювати асоціати, у цьому випадку ми отримуємо четвертинну структуру:



Залежно від будови конкретний протеїн може виконувати в організмі ту чи іншу функції – функції білків різноманітні.

Так, деякі з них виконують структурну функцію, тобто є складовими біологічних тканин. Наприклад, колаген – білок, що складає близько 25% загальної білкової маси організму тварин і людей, є основою з'єднувальних тканин.

Деякі білки є ферментами, вони каталізують перебіг життєво необхідних процесів в організмі. Наприклад, ферменти групи алкогольдегідрогенази сприяють перетворенню спиртів в альдегіди або кетони, в тому числі є відповідальними за перетворення етанолу в етаналь в організмі людини.

Білки-гормони виконують регуляторну функцію, наприклад, інсулін контролює рівень глюкози в крові.

Білок міозин є складовою м'язової тканини та виконує рухову функцію. М'язова тканина може також виконувати енергетичну функцію, але лише в крайньому випадку, під час тривалого голодування.

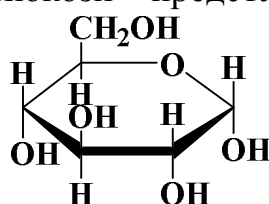
4 ВУГЛЕВОДИ (КАРБОГІДРАТИ)

Вуглеводи є складовою частиною живих організмів. Вміст вуглеводів у рослинних тканинах становить близько 80%, а в організмі тварин – не перевищує 2% сухої маси. Синтез вуглеводів з CO_2 і H_2O під дією світла і природного каталізатора хлорофілу (процес фотосинтезу) є основою життєдіяльності рослинних організмів. Разом з жирами і білковими речовинами вуглеводи є основними компонентами їжі людини й тварин. Вони не синтезуються організмом людини і тому повинні надходити з різними харчовими продуктами рослинного походження.

В організмі людини вуглеводи виконують численні життєво важливі функції, одна з них енергетична. При розкладанні 500 г вуглеводів до CO_2 і H_2O виділяється 9210,9 кДж.

Перші відкриті вуглеводи або карбогідрати мали загальну формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, звідси й назва класу: сполуки Карбону з водою.

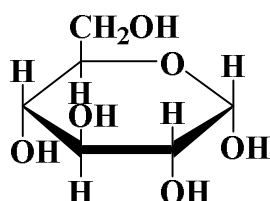
Розглянемо будову α ,D-глюкози – представника класу вуглеводів.



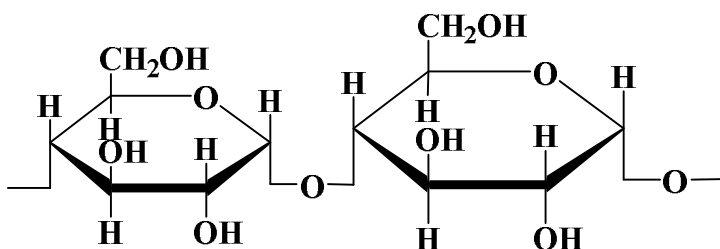
Молекула $C_6H_{12}O_6$ або $C_6(H_2O)_6$ є шестичленним циклом з атомом Оксигену, що містить п'ять гідроксильних груп. В такому вигляді α ,D-глюкоза входить безпосередньо до складу багатьох продуктів харчування або є структурним фрагментом для побудови складних ланцюгів вуглеводів.

Вуглеводи

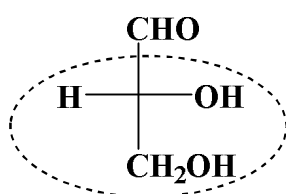
моносахариди



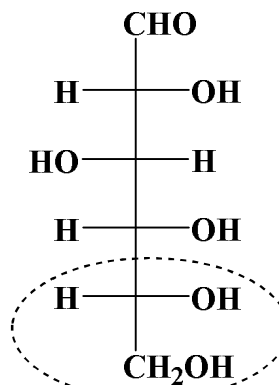
полісахариди



Про належність моносахариду до D- чи L-ряду роблять висновки по розташуванню в просторі атомних груп біля останнього асиметричного атома Карбону (він є передостаннім в ланцюзі): якщо конфігурація співпадає з конфігурацією D-гліцеринового альдегіду, то моносахарид належить до D-ряду.

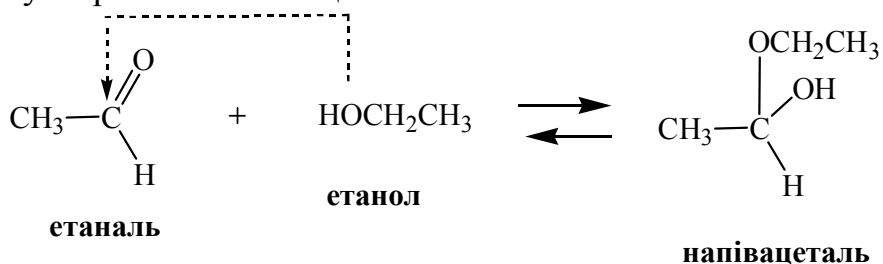


D-гліцериновий альдегід



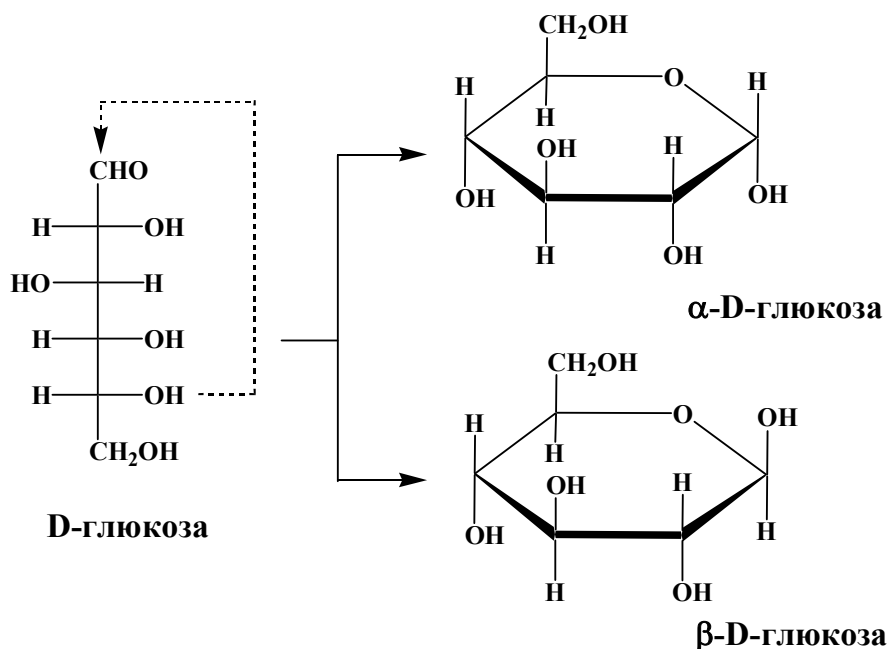
D-глюкоза

Як же одержати ланцюгову форму моносахариду? Розглянемо на прикладі глюкози. справа в тому, що спирти здатні вступати з альдегідами в реакцію приєднання з утворенням напівацеталів:



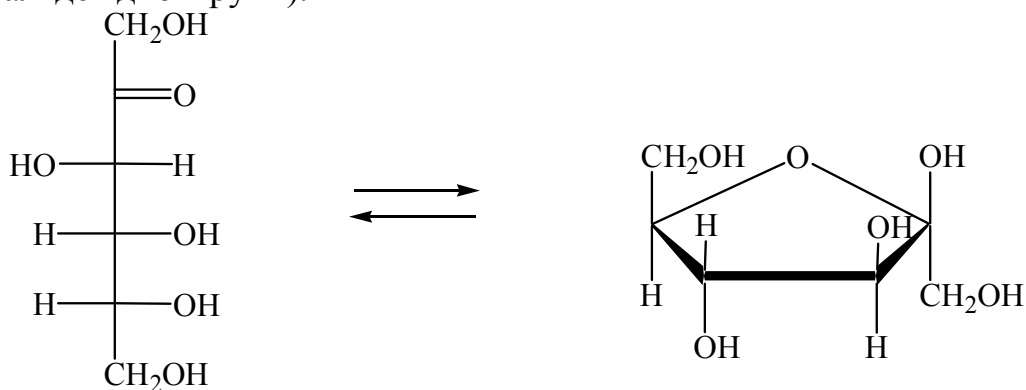
Ця реакція є зворотною, рівноважною. В наведеному прикладі реакція зміщена в бік вихідних сполук.

Ланцюгова форма глюкози (містить також альдегідну і п'ять спиртових груп) здатна утворювати внутрішній напівацеталь за участю взаємодії однієї з гідроксильних груп (біля п'ятого або четвертого атомів Карбону) та альдегідної групи:

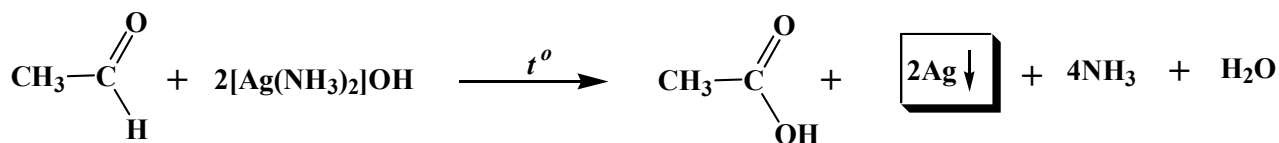


Рівновага в цьому випадку зміщена в бік продуктів, тобто напівацеталь є досить стабільним. Як бачимо, можливі два варіанти утворення напівацеталю. В утворенні напівацеталю глюкози бере участь гідроксильна група саме біля п'ятого атома Карбону, тому що це забезпечує утворення шестичленного циклу – найбільш стабільного з усіх циклів. Обидві форми глюкози (α -D- й β -D-глюкоза) зустрічаються в природі, як у вільному вигляді, так й у складі полісахаридів.

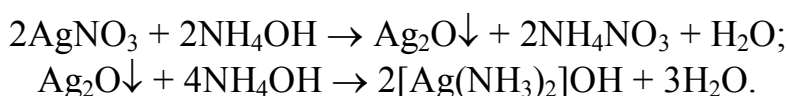
Слід зазначити, що здатність до утворення циклічних форм є особливістю, характерною для вуглеводів. Як приклад можна навести D-фруктозу – сполуку, яку використовують в харчовій промисловості як заміник цукру. D-фруктоза – моносахарид, що містить кето-групу й п'ять спиртових груп (не містить альдегідної групи).



Як відрізнити глюкозу від фруктози? Приблизно так, як альдегід від кетону – використовуючи здатність альдегідної групи відновлювати деякі речовини, зокрема, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ й $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

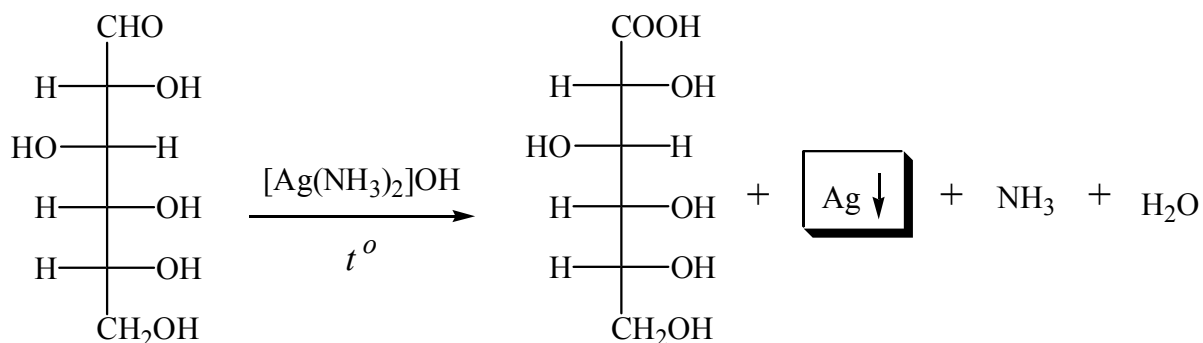


Для проведення реакції використовують аміачний комплекс срібла, який отримують додаванням розчину аміаку до розчину солі срібла:



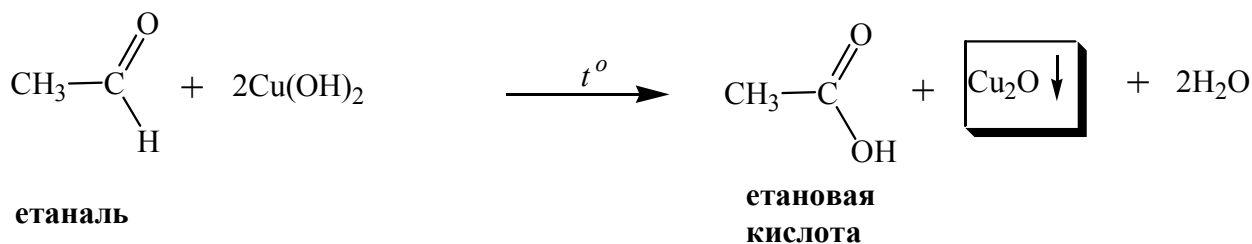
Осад Аргентум(I) оксиду, який утворюється, спочатку розчиняється у надлишку розчину аміаку. Додавання такого розчину до розчину, що містить альдегід, з наступним обережним нагріванням суміші спричиняє утворення дзеркального шару на стінці пробірки.

Для D-глюкози реакція з Аргентум(I) оксидом записується так:

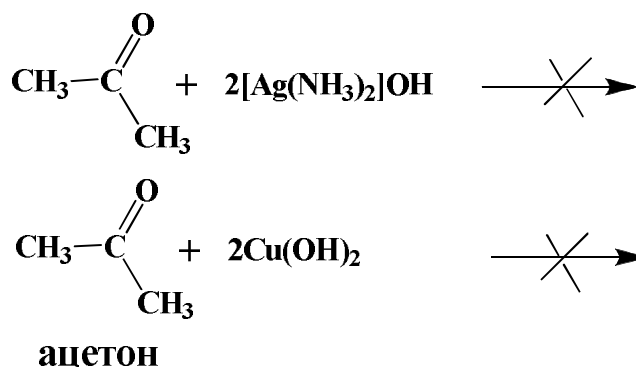


D-глюкоза

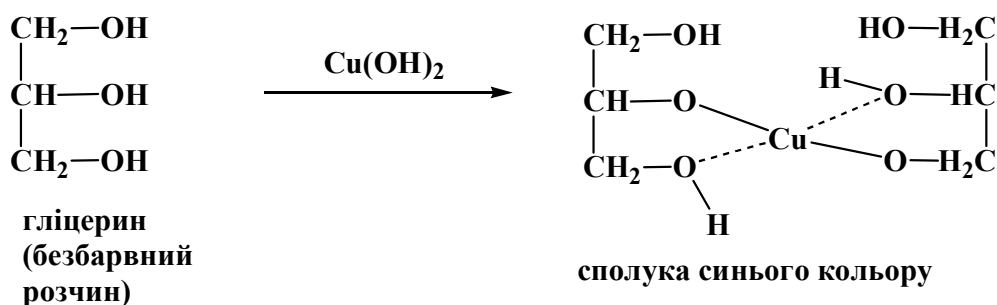
Для проведення реакції до розчину, що містить альдегід, додають свіже-осаджений Купрум(II) гідроксид синього кольору, обережно трохи нагрівають розчин. За наявності альдегіду спостерігається червоне забарвлення за рахунок виділення осаду Купрум(I) оксиду.



Відзначимо, що в обох випадках використовують здатність альдегіду досить легко окиснюватися до карбонової кислоти. Кетони не мають такої здатності – для їх окиснення необхідно створити більш жорсткі умови. Фруктоза не окиснюється $[Ag(NH_3)_2]OH$ й $Cu(OH)_2$, тому що належить до кетоспиртів.



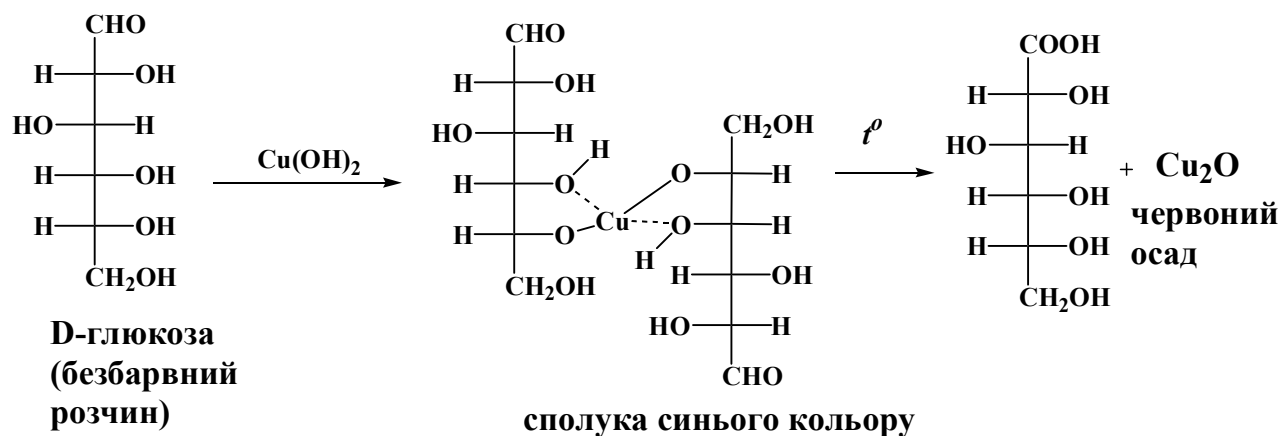
Якщо ми проводимо реакцію вуглеводів з Купрум(II) гідроксидом, необхідно враховувати що молекула вуглеводу є багатоатомним спиртом. Відомо, що багатоатомні спирти з Купрум(II) гідроксидом утворюють комплексні сполуки:



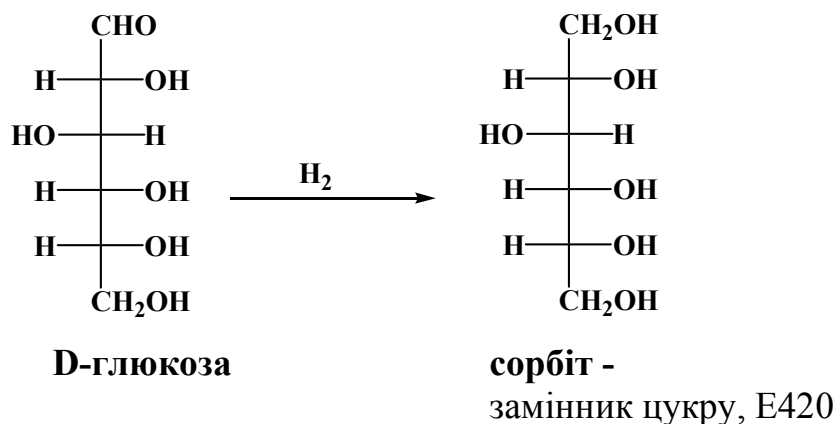
При написанні подібних структур, необхідно враховувати наступне:

- один йон Cu^{2+} координує дві молекули багатоатомного спирту;
- йон міді має заряд $2+$, але здатність координувати – до чотирьох.

Для D-глюкози реакція з Купрум(II) гідроксидом записується так:

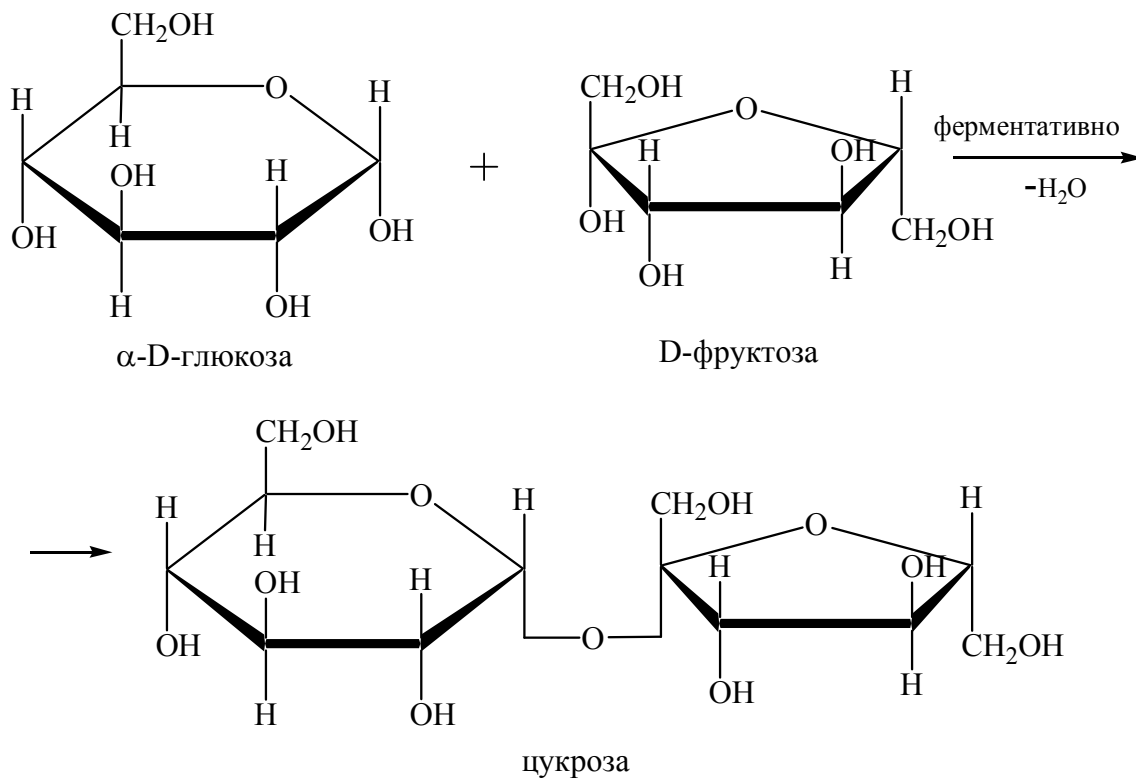


Карбонільна група вуглеводів здатна до відновлення. Сорбіт або сорбітол – продукт, що утворюється в результаті відновлення альдегідної групи D-глюкози до спиртової групи. Цю речовину використовують як замітник цукру.



Важливою особливістю циклічних форм моносахаридів є здатність утворювати між собою ланцюги з двох (дисахариди), трьох (трисахариди), або більше (полісахариди) моносахаридних залишків. Цей процес зазвичай відбувається в природному середовищі під дією ферментів.

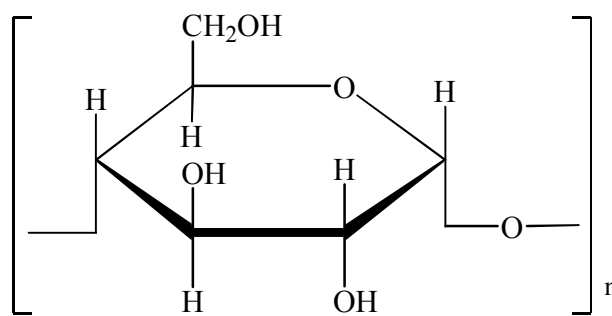
Так, цукроза є дисахаридом, молекула якого побудована з циклічних форм α -D-глюкози і D-фруктози:



Оскільки у цукрози немає вільної альдегідної групи, вона не є відновлювальним спиртом.

У організмі тварин у процесі травлення цукроза гідролізується з утворенням глюкози і фруктози під дією ферментів; у лабораторії цей процес відбувається під дією сильних мінеральних кислот.

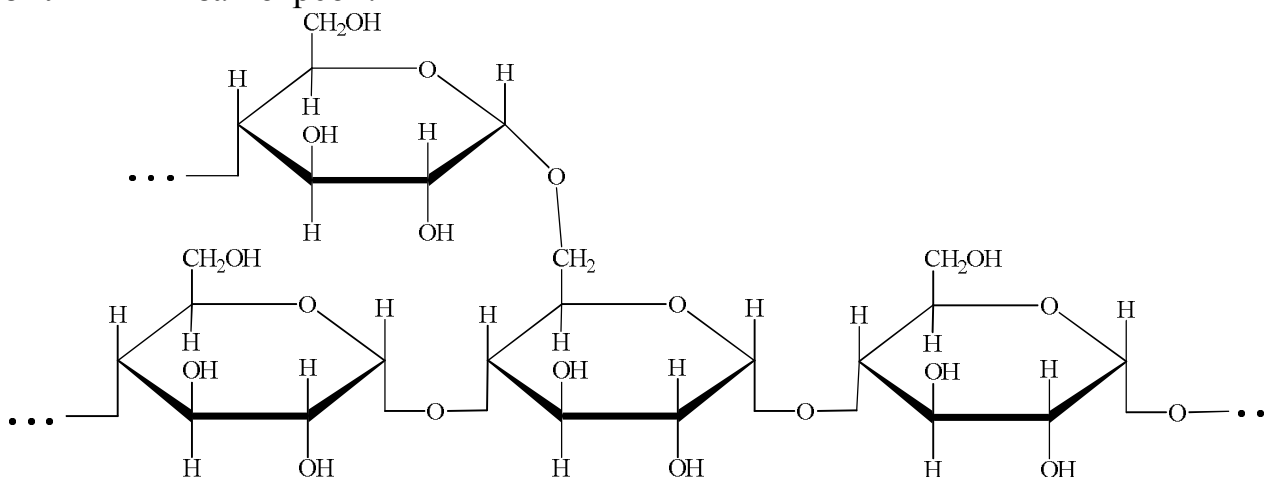
Полімер, побудований із залишків α -D-глюкози – крохмаль.



крохмаль

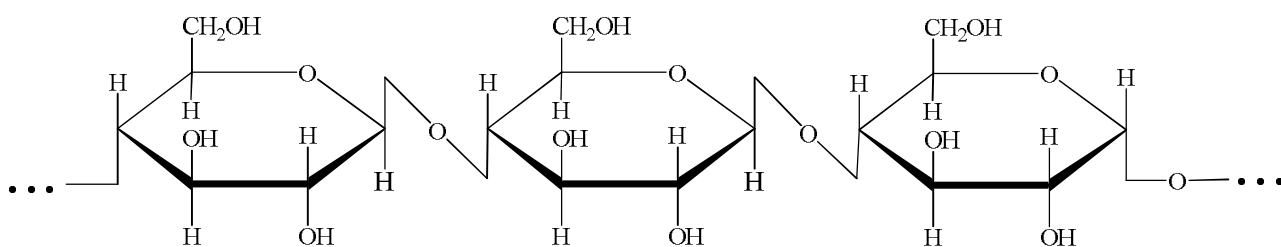
Макромолекула крохмалю має форму спіралі, в якій присутнє розгалуження. У порожнині спіралі здатні вміщуватися деякі невеликі молекули, зокрема, I_2 та H_2O . Сполука крохмалю з йодом має синій колір, а відповідна реакція є якісною реакцією. З молекулами води крохмаль утворює гель.

В м'язах тварин і людей синтезується полісахарид глікоген, який є також побудованим з фрагментів α -D-глюкози. Глікоген іноді називають тваринним крохмалем, але молекули глікогену мають більш розгалужену структуру. Глікоген не дає синього забарвлення при додаванні йоду. Він виконує функцію енергетичного резерву: здатний накопичувати глюкозу під час травлення та легко звільнити її за потреби.



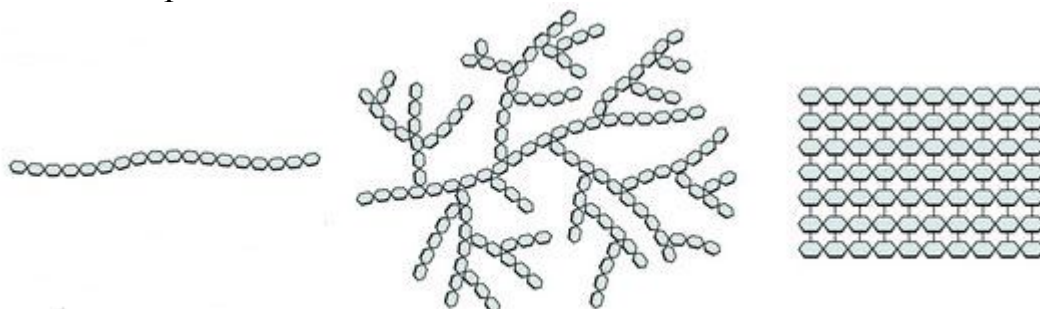
глікоген

Полісахарид целюлоза – один з найпоширеніших у природі полісахаридів, складає основу рослинної їжі. Молекула целюлози побудована із залишків β -D-глюкози. На відміну від крохмалю молекули не розгалужені, мають лінійну форму.



целюлоза

Целюлоза є більш стійкою до гідролізу, ніж крохмаль. Тварини, окрім деяких, і люди не здатні засвоювати целюлозу, тому в їжі вона функціонує головним чином як інертний наповнювач.

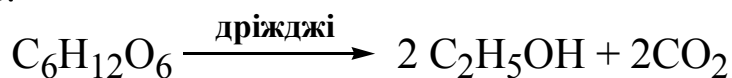


крохмаль

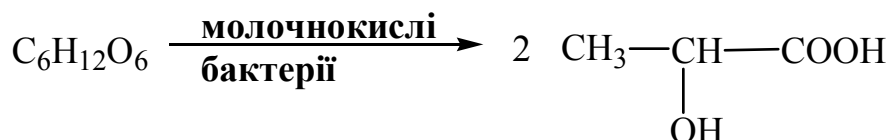
глікоген

целюлоза

Вуглеводи під дією дріжджів піддаються розпаду з утворенням етанолу і CO_2 – це процес спиртового бродіння, є важливим процесом у виробництві алкогольних напоїв:



Інший вид бродіння вуглеводів – молочнокисле – може відбуватися під дією молочнокислих бактерій; кінцевим продуктом такого бродіння є молочна кислота:



Цей процес може перебігати у м'язах тварин з метою вивільнення енергії вуглеводів, а також має технічне значення у виробництві кисломолочних продуктів, виготовлені квасу, квашенні капусти.

5 АРОМАТИЧНІ СПОЛУКИ

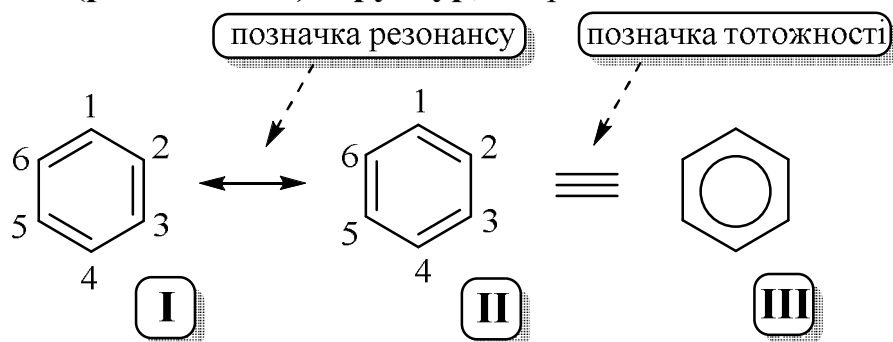
5.1 Ароматичні гідрогенкарбони

У 1825 році виділили (*Фарадей*) рідку безбарвну легкокиплячу сполуку з нафтопереробних відходів та визначили її склад, який виявився C_6H_6 , тобто, сполуку слід віднести до ненасичених гідрогенкарбонів. Однак швидко виявилося, що хімічні властивості цієї сполуки сильно відрізняються від таких для типових ненасичених гідрогенкарбонів етиленового і ацетиленового ряду. Так,

отримана сполука не знебарвлює бромну воду і розчин калій перманганату (як це роблять етилен і ацетилен) та є аномально стійкою до окиснення під дією кисню повітря або інших традиційних окисників, що вказує на певні особливості її хімічної будови.

Сполуку назвали бензолом (нім. *Benzol*) або бенzenом (англ. *benzene*). Дискусія відносно будови молекули цієї структури продовжувалась досить тривалий період, і, можна вважати, ще не закінчена. Встановленню будови бензену передувало виділення значної кількості сполук, які мали аналогічні хімічні властивості, багато з яких, як виявилось, мали приємний запах, завдяки чому цей ряд сполук назвали ароматичними. Пізніше з'ясувалося, що далеко не всі речовини з подібною хімічною поведінкою мають приємний аромат, але термін «ароматичні сполуки» вже міцно увійшов у наукову термінологію і зараз використовується більше як характеристика хімічних властивостей.

Сучасний погляд на будову молекули бензену передбачає так звану концепцію **резонансу**, тобто, **будову молекули уявляють як суперпозицію кількох граничних (резонансних) структур**, наприклад:



Ця схема означає, що:

1) молекула бензену є дещо середнє між двома структурами (I та II);
2) оскільки структури I і II є **топологічно еквівалентними**, вони мають однакову енергію і дають рівний внесок у будову молекули.

3) Звернемо увагу на те, що у першій (I) структурі зв'язок між атомами 1 і 2 має порядок 1 (тобто, це є одинарний зв'язок), у другій (II) – 2 (подвійний зв'язок). За умов рівного внеску обох структур це означає, що у реальній молекулі зв'язок між цими атомами має порядок 1,5 (середня величина між 1 і 2)

4) очевидно, що всі інші зв'язки в циклі мають такий самий порядок, тобто, фактично, є рівноцінними.

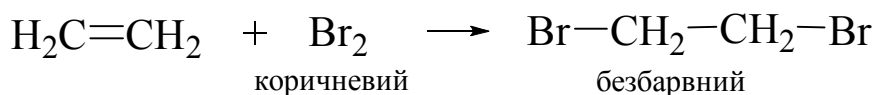
Структура III демонструє циклічний рівномірний розподіл електронної густини між шістьма Карбонами; вона **не є резонансною структурою**, тому між нею і іншими структурами ставиться позначка тотожності (а не резонансу).

Нецілий порядок зв'язку 1,5 (проміжний між подвійним зв'язком і одинарним) має означати, що сполука є більш інертною, ніж етиленові гідрогенкарбони, що в цілому пояснює виявлені раніше властивості бензену.

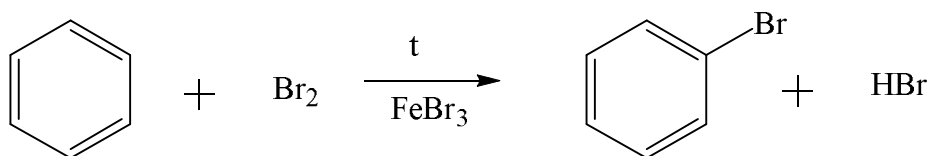
Структурний фрагмент бензену – ароматичне ядро – є досить поширеним серед природних сполук, зокрема, входить до складу лігніну – основного компоненту деревини. Нашою метою є познайомитись з різноманіттям ароматич-

них сполук і виявити, як їх хімічна будова визначає їх хімічні та інші властивості.

Хімічні властивості ароматичних сполук слід розглядати у порівнянні з властивостями сполук етиленового ряду. Так, зокрема, відомою є здатність етилену до реакцій приєднання, яка виражається, наприклад, у знебарвленні бромної води – реакції, яка є якісною на ненасичені гідрогенкарбони:



Щодо бензену, відомо, що він здатний добре розчиняти бром, але не знебарвлює його, утворюючи лише забарвлений розчин. Бензен все ж здатний реагувати з бромом, але у більш жорстких умовах – при нагріванні у присутності сполук, подібних до FeBr_3 . Продукт такої взаємодії – бромобензен – є продуктом заміщення, а не приєднання:

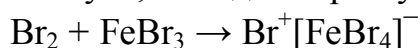


З цієї властивості бензену ми маємо зробити наступні висновки:

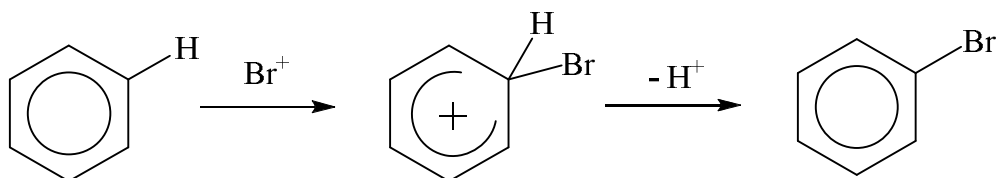
1) ароматичні сполуки є більш інертними (порівняно зі сполуками етиленового ряду);

2) циклічна π -система ароматичних сполук є більш стійкою; в ході хімічних перетворень ароматичні сполука має тенденцію зберігати **ароматичність** (уданому випадку поняття «ароматичність» означає циклічну систему з трьома кон'югованими подвійними зв'язками). Для таких сполук більш характерними є реакції заміщення, а не приєднання.

Яку роль виконує каталізатор FeBr_3 ? У безводному стані – це дуже реакційна сполука, яка здатна реагувати з Br_2 з утворенням іонної пари:



Br^+ – це та частинка, яка формально є відповідальною за процес заміщення; вона реагує з π -надлишковою молекулою бензену, заміщуючи Гідроген на Бром, за схемою:

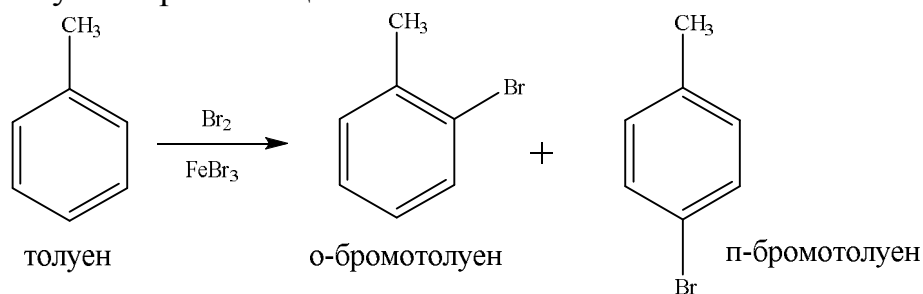


Звернемо увагу на те, що першою стадією процесу є стадія приєднання (подібно до приєднання Br_2 до етилену), продукт приєднання містить один чотирикоординований атом Карбону (Карбон у sp^3 -гібридному стані), а π -електронна густина делокалізована лише між п'яти іншим атомам Карбону (у sp^2 -гібридному стані) – коло у центрі кільця, яке показує делокалізацію елект-

ронної густини, є незамкнутим. Друга стадія власне показує, як система повертає собі ароматичність.

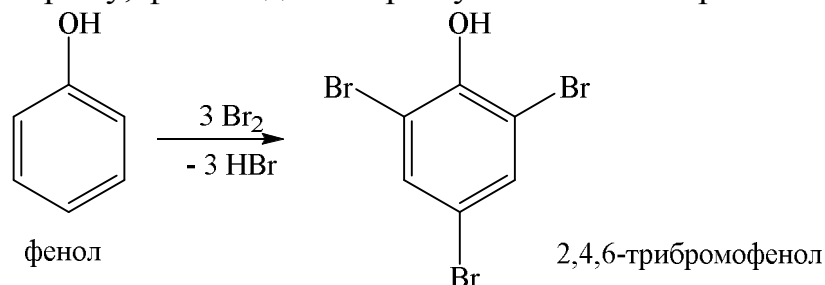
Висновок про більшу схильність бензену до реакції заміщення, а не приєднання при взаємодії з **електрофільними² реагентами** (на зразок Br_2 або $\text{Br}_2 / \text{FeBr}_3$), тобто схильність до **електрофільного заміщення**, а не електрофільного приєднання (як у алкенів) у цілому є справедливим і для інших ароматичних сполук, хоча реакційність цих сполук може сильно відрізнятись.

Так, наприклад, толуен (толуол, метилбензен) – за реакційністю є подібним до бензену або трохи вищим:



5.2 Феноли. Ароматичні спирти

Фенол (гідроксибензен) – безбарвна кристалічна речовина, слабо розчинна у холодній воді, добре розчиняється у лужних розчинах; визиває опіки шкіри. Ця ароматична сполука є надзвичайно реакційною; зокрема, його реакція з бромом перебігає за звичайних умов (навіть у водному розчині) як електрофільне заміщення і не потребує каталізу (на відміну від бензену); якщо використати надлишок бромової води, фенол здатний реагувати навіть з трьома молекулами:



Завдяки високій реакційності і, як наслідок, різноманітності в хімічній поведінці фенол набув величезного значення в хімічній промисловості як один з основних реагентів при отриманні широкого спектру матеріалів – гербіцидів, барвників, фармацевтичних засобів, полімерів, ПАР та інших корисних речовин. У вільному стані фенол виділяють з кам'яновугільної смоли або отримують синтетично з продуктів переробки нафти.

У зв'язку з названими особливостями цієї сполуки, виникає принаймні **два питання**, на які нам слід відповісти:

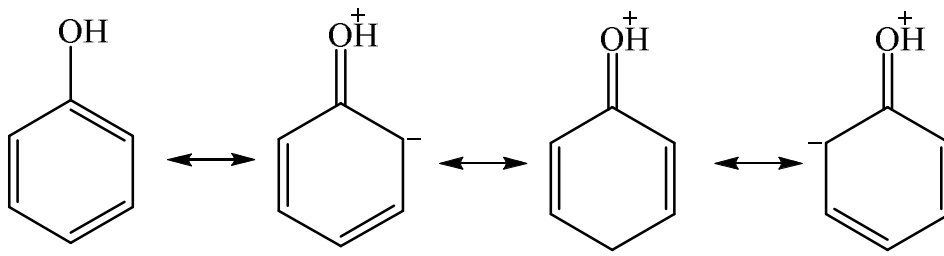
1) з чим пов'язана **підвищена** (порівняно з бенzenом) **реакційність** фенолу в реакціях електрофільного заміщення?

² Електрофіль при перекладі з грецької означає «люблячий електрони» - очевидно, така частинка зазвичай має бути **позитивно зарядженою** (у загальному вигляді її позначають E^+ , приклад – Br^+) або принаймні електронно-дефіцитною.

2) з чим пов'язана **підвищена** (порівняно зі спиртами) **кислотність** фенолу?

Для відповіді на перше запитання – аналіз підвищеної реакційності в реакціях електрофільного заміщення – слід звернути увагу на два моменти:

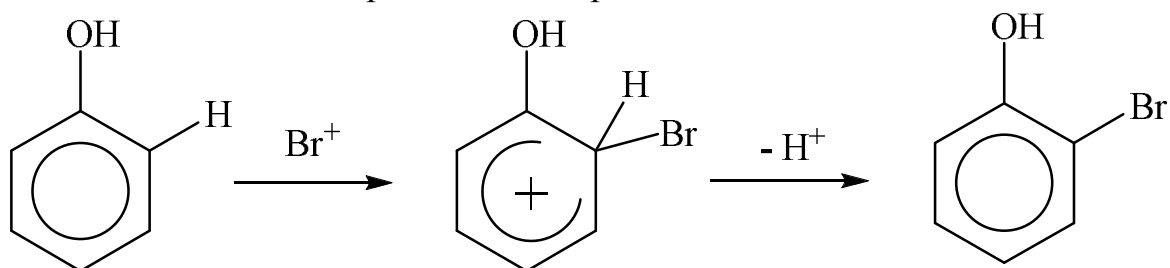
1) **Розподіл електронної густини у вихідній молекулі фенолу.** Як впливає гідроксигрупа на розподіл π -електронної густини у ароматичному циклі? Розглянемо детально будову молекули, використовуючи відомий нам метод резонансу:



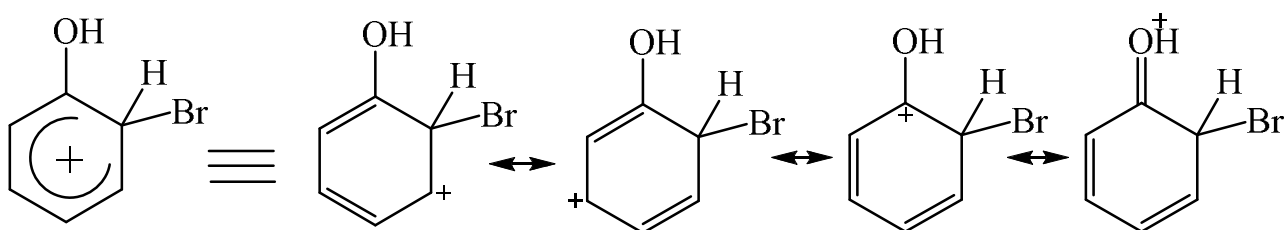
Виходячи з резонансних схем, очевидно наступне: а) збільшуючи негативний заряд на ароматичному ядрі, гідроксигрупа є донором електронної густини; б) максимуми негативного заряду мають орто- і пара-позиції (по відношенню до OH-групи). Перша обставина є однією з причин підвищеної схильності ароматичного ядра фенолу до дії електрофілу (адже пам'ятаємо – електрофіл – частинка позитивно заряджена!), друга – пояснює напрямок електрофільного заміщення (звернемо ще раз увагу на реакцію бромовання – заміщення в фенолі іде в орто- і пара-позиціях!)

2) **Зниження енергії перехідного стану процесу заміщення.** Тут ситуація може виглядати дещо складніше.

Проміжна катіонна частинка, яка утворюється в процесі заміщення, має будову, аналогічну такій у випадку бензену, з делокалізацією π -електронної густини між п'ятьма π -електронними центрами:

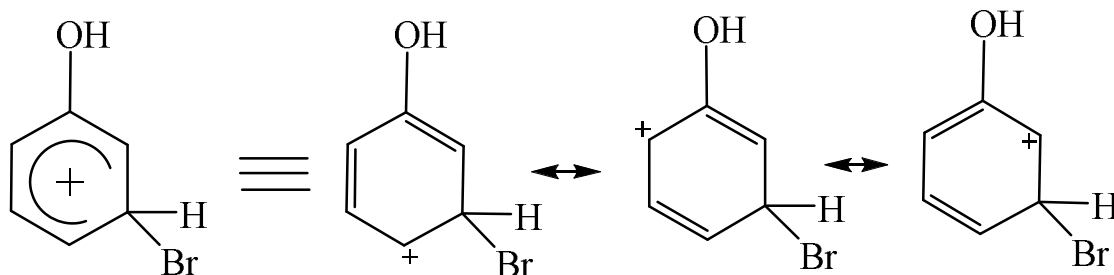


Розглянемо більш детально будову цієї частинки:



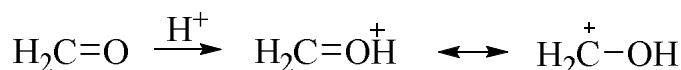
Остання резонансна структура знову показує, що гідроксигрупа є донором електронної густини і призводить до зниження енергії катіонної частинки. Точно таку картину побачимо, якщо розглянемо заміщення у пара-позицію (пе-

ревірити самостійно!), але не у випадку заміщення у мета-позицію – у цьому разі ми маємо лише три резонансні структури, тобто, гідроксигрупа буде ізольованою від π -системи і не виконує стабілізуючої функції:

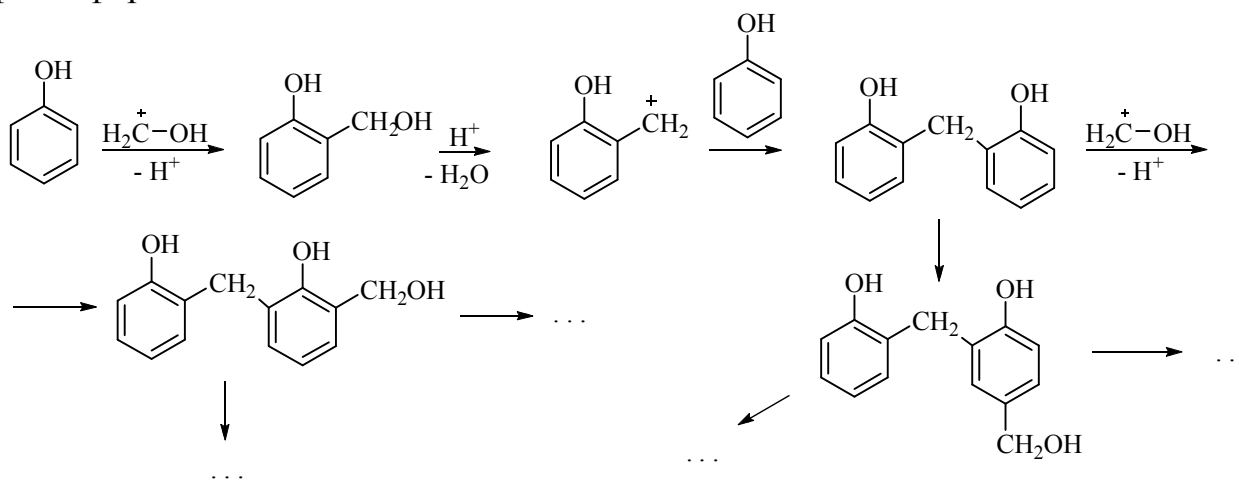


Важливо пам'ятати, що розглянуті катіонні частинки мають певну стабільність, тобто, є енергетичними мінімумами і не є перехідними станами, але якщо припустити³, що перехідний стан реакції має будову, подібну до цих катіонних частинок, тоді закономірності електронного впливу гідроксигрупи працюють і на перехідному стані, тобто, гідроксигрупа у даному випадку є відповідальною за зниження енергії активації процесу.

Електрофільне заміщення у ароматичному ядрі – досить широкий тип реакцій, і набір електрофільних реагентів теж може бути достатньо широким (фактично, електрофільною є будь-яка π -дефіцитна молекула, у простішому випадку – формальдегід, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). Щодо фенолу, то його висока реакційність все ж таки має певні обмеження реакційності, якщо електрофіль є слабким. Формальдегід є слабким електрофілом, але його реакційність може бути підвищена за допомогою кислотного каталізу (H^+):



В такому стані (в протонованому) формальдегід є здатним реагувати з фенолом за механізмом електрофільного заміщення. Слід зазначити, ця реакція має ланцюговий характер, і призводить до утворення полімерного продукту – фенолформальдегідної смоли:

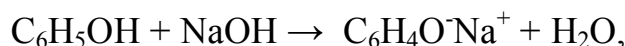


³ Це припущення (відоме як постулат Хемонда) не є очевидним, але часто є важливою складовою при аналізі впливу структури на реакційність або на напрямок реакції.

Фенолформальдегідна смола – полімер нелінійної будови, властивості якого можуть суттєво відрізнятися від умов синтезу; матеріал має широке застосування у виробництві пластикових виробів, лаків і фарб, клеїв, прес-композицій з деревиною та інших виробів.

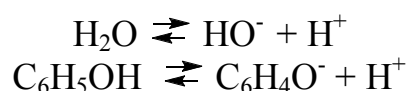
Кислотність фенолу. Тут слід з початку звернути увагу на такі особливості хімічної поведінки фенолу:

Фенол утворює солі з гідроксидами лужних металів (NaOH, KOH):

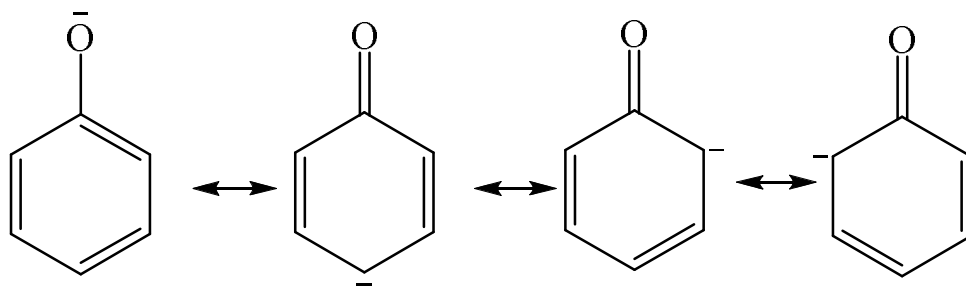


але не реагує з солями карбонатної кислоти – Na_2CO_3 , NaHCO_3 , тобто, кислотність фенолу є нижчою за кислотність карбонатної кислоти (однієї з найслабших неорганічних кислот), але вищою за кислотність води (пам'ятаємо – сильніша кислота витісняє слабшу з її солей!)

Оскільки кількісно кислотність речовини кількісно характеризується величиною константи дисоціації, тобто, фактично, станом рівноваги дисоціації, тоді, порівнюючи кислотність двох сполук (H_2O і $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), нам слід розглянути дві рівноваги дисоціації і порівняти відносну стабільність дисоційованої (HO^- і $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$) і недисоційованої (H_2O і $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) форм:



У випадку фенолу фактором стабілізації аніону є делокалізація негативного заряду за участю ароматичного ядра, що може бути представлено за схемами:



Більша стабільність аніонної форми $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ (порівняно з нейтральною $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) означає більший зсув рівноваги дисоціації в бік цієї форми (якщо порівнян з випадком H_2O – у аніоні OH^- немає π -системи, відповідно, відсутня можливість делокалізації негативного заряду), і, відповідно, пояснює більшу кислотність фенолу і здатність реагувати з NaOH.

Слід мати на увазі, що є цілий клас сполук – феноли, особливістю яких є гідроксигрупа, пов'язана з ароматичним ядром. Власно кажучи, розглянута нами сполука фенол є найпростішим представником класу фенолів і досить добре характеризує хімічні властивості цього класу сполук. Звичайно, слід також розуміти, що хімічні властивості певної сполуки хоча й зумовлені наявністю гід-

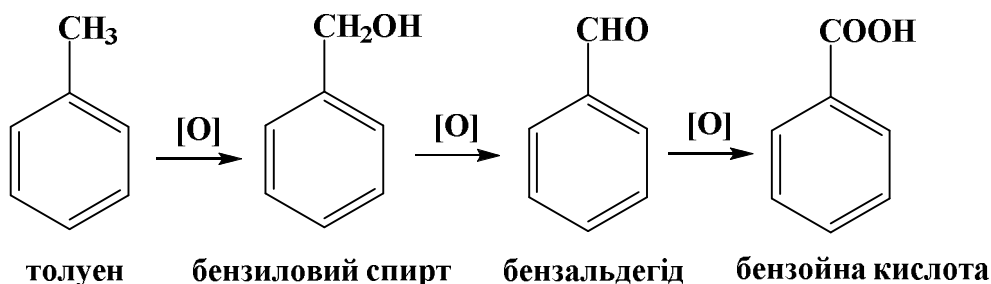
роксигрупи, але мають залежати також від електронного впливу інших функціональних груп. У якості прикладу розглянемо так званий пікринову – 2,6,6-тринітрофенол – речовина, яка використовується у виробництві вибухових матеріалів. Ця фенольна сполука має підвищену порівняно з фенолом кислотність, і здатна, таким чином, реагувати з солями карбонатної кислоти з утворенням солей.

Завдання для самостійного вивчення

1. Записати реакцію пікринової кислоти з NaHCO_3 .
2. Використовуючи метод резонансу, пояснити підвищену (порівняно з фенолом) кислотність сполуки. Зробити висновок про електронний вплив нітрогрупи в ароматичному ядрі на кислотність фенолу.
3. Яку кислотність – вищу чи нижчу – з теоретичної точки зору повинна мати сполука аналогічної будови у випадку, якщо одна або дві нітрогрупи будуть знаходитись в 3 або 5 позиціях? Пояснити.

5.3 Функціональні похідні ароматичних гідрогенкарбонів: ароматичні спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти

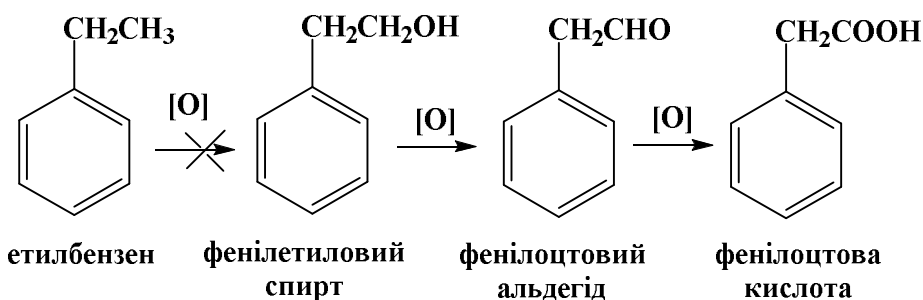
Подібно до аліфатичних сполук, генетичний зв'язок між окремими класами ароматичних сполук – гідрогенкарбонів, ароматичних спиртів, ароматичних альдегідів, ароматичних карбонових кислот – виглядає приблизно таким чином таким чином:



де $[\text{O}]$ – загальне позначання для речовини-окисника.

Тобто, у наведеній (формальній!) схемі перехід між класами сполук забезпечує реакція окиснення. Насправді, забезпечити якісний окисник, який дозволяє зупинити процес окиснення на певній стадії і селективно отримувати певну зі сполук, часто непросто.

Складності додає певна різноманітність ароматичних сполук: під дане поняття потрапляють також речовини, у яких функціональна група не є безпосередньо пов'язаною з ароматичним ядром, а є ізольованою від нього:

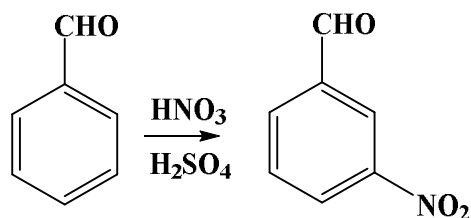


Звернемо увагу на те, що фенілетиловий спирт неможна отримати окисненням етилбензену: окисненню в першу чергу піддається метиленова група, пов'язана з ароматичним ядром!

Ароматичні сполуки є дуже поширеними і мають широке використання. Наприклад, бензиловий спирт, бензальдегід, фенілетиловий спирт – рідини з характерним запахом, використовуються у парфюмерії; бензойна кислота – тверда речовина, у вигляді натрієвої солі застосовується як консервант.

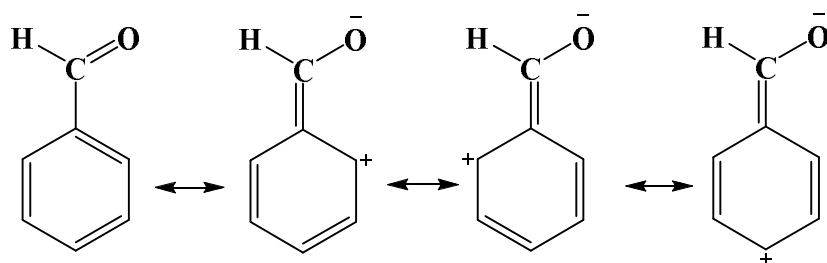
Хімічні властивості ароматичних сполук слід розділити на дві групи: 1) Реакції ароматичного ядра; 2) Реакції функціональної групи.

Реакції ароматичного ядра – це головним чином електрофільне заміщення. Функціональна група у ароматичному ядрі впливає на реакційність і напрямок електрофільного заміщення. Так, наприклад, нітрування бензальдегіду призводить до утворення 3-нітробензальдегіду; реакційність бензальдегіду є нижчою за бензен:



Як пояснити ці дві обставини – напрямок реакції і реакційність?

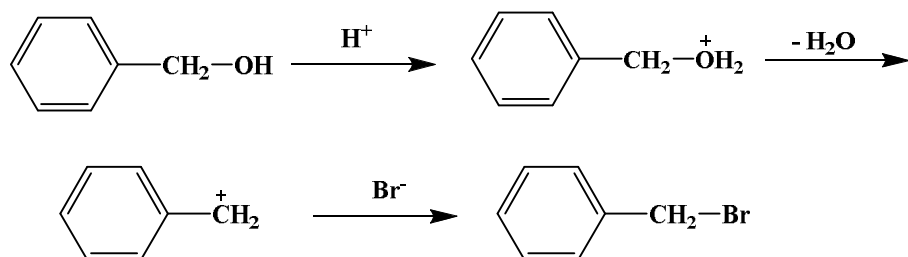
Для цього слід розглянути будову молекули бензальдегіду і розподіл електронної густини в ароматичному ядрі:



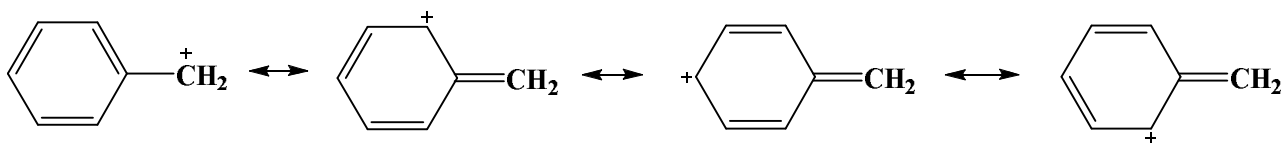
Реакції функціональної групи в цілому є подібними до тих, які є характерними для неароматичних сполук. Увагу лише слід звернути на наступні моменти:

– сусідство ароматичного ядра з функціональною групою майже завжди впливає на реакційність.

Бензиловий спирт подібно аліфатичним спиртам вступає в реакцію нуклеофільного заміщення гідроксигрупи; здатність до заміщення в нього є значно вищою:



Причиною більш високої реакційності є висока стабільність катіонної частинки, яка утворюється на проміжній стадії:

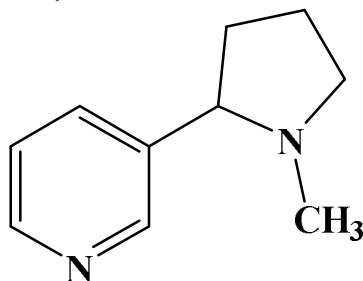


Інакше кажучи, ароматичне ядро, виконуючи роль π -донора, частково компенсує позитивний заряд на катіонному центрі і призводить до стабілізації катіону.

Ароматичні карбонільні сполуки – бензальдегід, бензойна кислота і її похідні – здатні взаємодіяти з нуклеофілами за механізмом нуклеофільного приєднання; здатність до нуклеофільного приєднання в них є зазвичай дещо нижчою, ніж у аліфатичних аналогів, але інтерпретація таких даних часто є досить складною, потребує урахування багатьох факторів теорії будови органічних сполук і виходить за рамки цього курсу.

6 ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ

Розглянемо сполуку, структура якої показана нижче. Це – всім відомий нікотин, сполука, яка входить до складу тютюну та зумовлює його наркотичну дію. Як бачимо, молекула нікотину складається з двох циклів – шестичленного, ненасиченого, та п'ятичленного, насиченого:

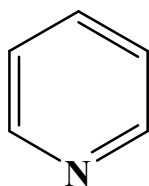


Нікотин є прикладом чисельного ряду так званих гетероциклічних сполук – таких, у молекулі яких присутні **гетероцикли**, тобто, цикли з одним або кількома **гетероатомами** (атомами, відмінними від Карбону – N, O, S та ін.). Гетероциклічні сполуки є надзвичайно різноманітними, поширеними серед природних сполук, або синтетично отриманих, які використовують у якості медичних препаратів.

Проблема лекції: Як можна охарактеризувати хімічні властивості сполуки, наведеної вище, виходячи з її будови?

Незважаючи на те, що будова сполуки спочатку виглядає складною, для відповіді на поставлене запитання нам слід, з одного боку, орієнтуватись на властивості аналогічних сполук, нам відомих (До речі, яких? Чи є там фрагмент вторинного аміну?) з іншого боку, нам доведеться додатково розглянути особливості молекулярної будови і хімічних властивостей найпростіших гетероциклів, які зазвичай є структурними елементами більш складних моле-

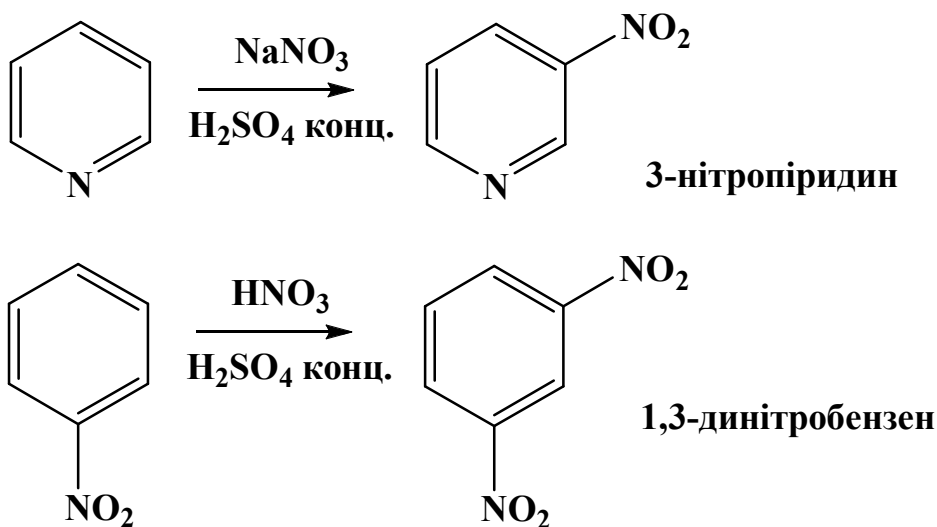
кул. Такими найпростішими гетероциклами є, наприклад, **піридин**. Будова його подібна до бензену, лише замість одного Карбону маємо Нітроген:



Піридин

Піридин як самостійна речовина є безбарвною рідиною з дуже характерним сильним неприємним запахом; токсичний; широко використовується в якості розчинника у органічному синтезі.

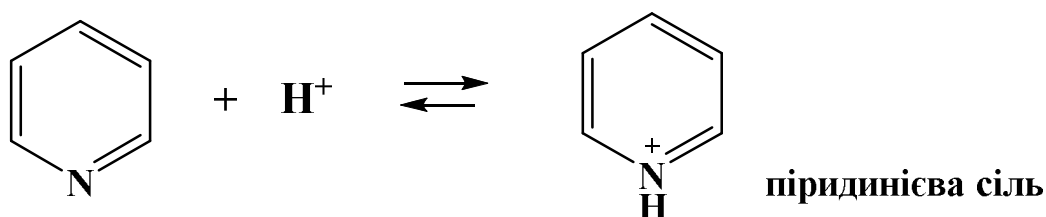
1. Реакції ароматичного ядра – електрофільне заміщення. Так само, як і в бензені, цикл є ароматичним – логічно буде припустити, що і хімічні властивості піридину будуть певною мірою подібні до бензену, тобто, припустити схильність до реакцій електрофільного заміщення зі збереженням ароматичної структури. Дійсно, піридин здатний вступати в такі реакції, але лише з дуже реакційними реагентами та в дуже жорстких умовах. Так, наприклад, нітрування піридину відбувається дією суміші NaNO_3 / конц. H_2SO_4 при високій температурі з утворенням 3-нітропіридину; серед негетероциклічних ароматичних сполук подібну поведінку має нітробензен:



Таким чином, електронний вплив Нітрогену піридинового типу (двокоординованого Нітрогену) на ароматичне ядро є подібним до електронного впливу нітрогрупи, тобто, відбувається зниження π -електронної густини, наслідком чого є зниження здатності ароматичного ядра реагувати з електрофілами.

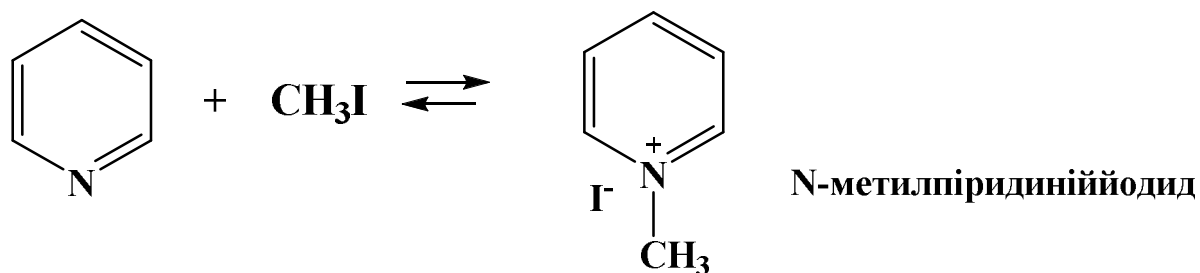
2. Реакції, зумовлені наявністю електронної пари Нітрогену – кислотно-основні властивості; кватернізація.

Кисотно-основна рівновага за участю піридину виглядає таким чином:

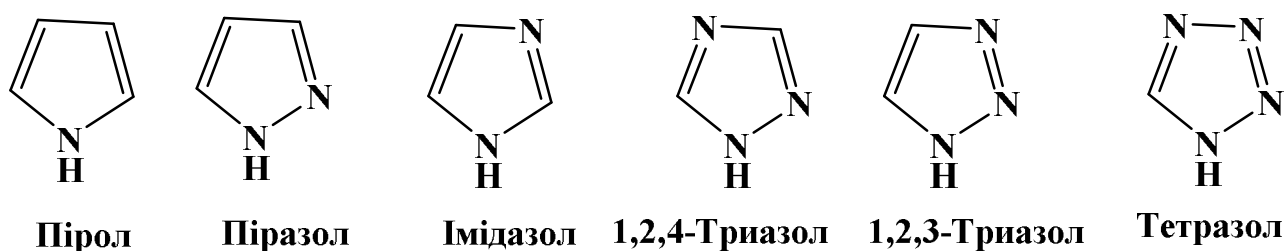


Тобто, піридин, подібно до амоніаку і амінів, здатний утворювати солі (солі піридинія, або піридинієві солі) з кислотами, інакше кажучи, поводить себе як типова основа. Варто лише зауважити, що основні властивості піридину є дещо нижчими за аліфатичні аміни і навіть за амоніак.

Так само піридин здатний утворювати солі алкілпіридинія при взаємодії з алкілгалогенідами на зразок CH_3I . Ця реакція є подібною до реакції аліфатичних третинних амінів і зветься реакцією кватернізації (утворення четвертинних амонієвих солей):



Піридин є представником шестичленних гетероциклів; насправді, розмір циклу може бути /майже/ яким завгодно, а число і тип гетероатомів може теж варіюватись в широких межах – це є причиною різноманіття структур гетероциклічних сполук. Зокрема, набір п'ятичленних нітрогенвмісних гетероциклів виглядає таким чином:



Структурні фрагменти схожих гетероциклічних ядер можна побачити серед відомих природних сполук (пуринові основи ДНК та РНК) або серед відомих медичних препаратів.

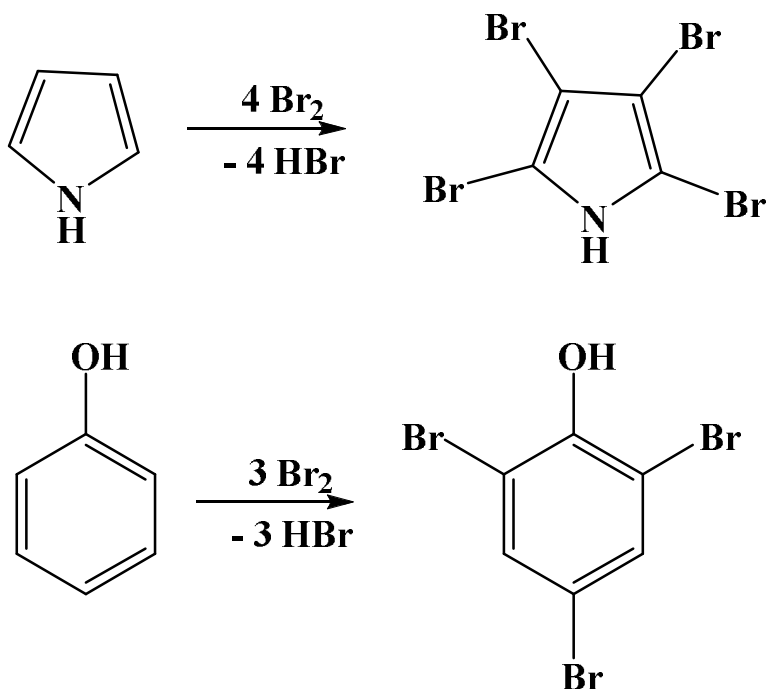
Щодо їх хімічних властивостей, варто додатково розглянути властивості піролу – першого, найпростішого, представника цього ряду, і відповісти на **запитання**:

1) чи є пірол ароматичною сполукою, і якщо так, яка його відносна реакційність (порівняно з бенzenом і піридином) по відношенню до електрофільних реагентів?

2) якими є кислотно-основні властивості піролу?

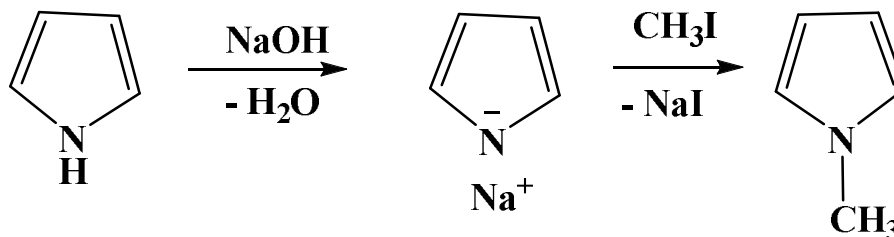
Отже, по-перше, пірол є представником п'ятичленних гетероциклів, по-друге, в молекулі є наявним трикоординований (пірольний) нітроген, відповідно, слід чекати властивостей, дещо відмінних від піридину.

Правило: для утворення стабільної ароматичної π -системи ядру п'ятичленному циклу потрібно шість π -електронів (згадаємо бензен, піридин); чотири забезпечують два подвійних зв'язки, ще два надає пірольний Нітроген (у випадку піридину шість електронів забезпечують лише три подвійних зв'язки; піридиновий нітроген свою електронну пару не віддає π -системі!). Відповідно, пірол є ароматичною сполукою, а середня π -електронна густина (6 електронів на 5 π -електронних центрів) є вищою за бензен! Слід очікувати вищої схильності до взаємодії з електрофільними реагентами. І дійсно, пірол здатний досить легко вступати в реакцію електрофільного заміщення, часто навіть без каталізатора: реакція бромовання перебігає за звичайних умов з утворенням тетрабромпохідного. Серед ароматичних сполук-негетероциклів схожу поведінку має фенол:



Якщо розглядати кислотно-основні властивості піролу, то виявиться, що його поведінка є прямо протилежною до поведінки піридину: якщо піридин, як ми виявили раніше, є типовою основою і здатний утворювати солі з кислотами, Що стосується кислотно-основної поведінки піролу, то для пірола подібна взаємодія взагалі не є можливою: електронна пара Нітрогену належить π -системі

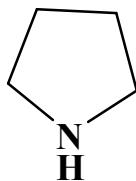
ароматичного ядра; утворення солі з кислотами означало б руйнування ароматичної системи і руйнування молекули в цілому (насправді, дія кислот на пірол призводить до полімеризації). Іншою виглядає картина взаємодії з сильними основами: подібно до фенолу, пірол поводить себе як кислота, утворюючи солі; останні є реакційними здатні алкілуватись під дією алкілгалогенідів:



Питання на самостійну роботу:

- 1) з наведеного вище ряду нітрогенвмісних гетероциклічних сполук які є ароматичними?
- 2) які з них мають вищу реакційність по відношенню до електрофільного заміщення, а які нижчу?
- 3) для яких з них є характерними основні властивості, для яких – кислотні?

Повертаючись до структури нікотину, ми побачимо, що, окрім піридинового фрагменту, молекула містить також начиений п'ятичленний гетероциклічний фрагмент – піролідин:



Ця сполука не має π-системи, і її властивості цілком подібні до властивостей аліфатичних вторинних амінів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1 Черних В. П. Органічна хімія: підручник для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Черних, Б. С. Зіменковський, І. С. Гриценко. – Харків : Вид-во НФаУ, 2008. – 752 с.

2 Clayden J. Organic Chemistry. 2nd Ed. / J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. – Oxford University Press, 2012. – 1261 p.

3 Meislich H. Organic Chemistry. 5th Ed. / H. Meislich, H. Nechamkin., J. Sharefkin J., G. J. Hademenos. – Schaum's Outline Series, 1999. – 482 p.

4 AK Lectures – Organic Chemistry

<http://www.aklectures.com/organicChemistry.php>

Навчальне видання

ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна,
КОМИХОВ Сергій Олександрович

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання освітнього рівня
«бакалавр» за спеціальностями 101 – Екологія та
194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2017, поз. 95 Л.

Підп. до друку 23.01.2019. Формат 60×84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк.4,4.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: rektorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.